

Matematické modelování methanolýzy tuků a olejů

Bc. Jakub Husár

Diplomová práce
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky
akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jakub Husár**
Osobní číslo: **A15172**
Studijní program: **N3902 Inženýrská informatika**
Studijní obor: **Automatické řízení a informatika**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Matematické modelování methanolýzy tuků a olejů**
Téma anglicky: **The Mathematical Modelling of Fats and Oils Methanolysis**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte stručný přehled dostupných a aktuálních poznatků týkajících se methanolýzy tuků a olejů (tj. triacylglycerolů). Zaměřte se na nežádoucí bočnou reakci – hydrolýzu acylglycerolů.
2. Vyberte vhodné metody pro analýzu složení reakčního systému, které umožní jeho kvantitativní popis.
3. Naměřte experimentální data kinetiky transesterifikace za různých reakčních podmínek, včetně průběhu nežádoucí bočné reakce.
4. Data zpracujte a vyhodnoťte.
5. Navrhněte matematické modely kinetiky reakčního systému a tyto modely pomocí naměřených dat verifikujte a kvantifikujte odchylky modelů od experimentálních dat.
6. Dosažené výsledky zhodnoťte a použijte pro návrh optimalizace reakčních podmínek, příp. řízení vsádkového transesterifikačního reaktoru.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Komers, K., Skopal, F., Stloukal, R., Machek, J. Kinetics and Mechanism of the KOH Catalyzed Methanolysis of Rapeseed Oil for Biodiesel Production. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2002, 104 (11), 728737. ISSN 1438-9312.
2. Corriou, J. P. *Process control: theory and applications*. London: Springer, c2010. ISBN 978-1-84996-911-6.
3. Gerpen, J. *Biodiesel Processing and Production*. *Fuel Processing Technology*. 2005, 86 (10), 10971107. ISSN 0378-3820.
4. Levenspiel, O. *Chemical reaction engineering*. 3rd ed. Hoboken: Wiley, 1999. ISBN 0-471-25424-X.
5. Pecha, J., Šánek, L., Fürst, T., Kolomazník, K. A kinetics study of the simultaneous methanolysis and hydrolysis of triglycerides. *Chemical Engineering Journal*. 2016, 288, 680-688. ISSN 1385-8947.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jiří Pecha, Ph.D.

Ústav automatizace a řídicí techniky

Datum zadání diplomové práce:

3. března 2017

Termín odevzdání diplomové práce:

22. května 2017

Ve Zlíně dne 3. března 2017



doc. Mgr. Milan Adámek, Ph.D.
děkan



prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
ředitel ústavu

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen v příruční knihovně Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen připouští-li tak licenční smlouva uzavřená mezi mnou a Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně s tím, že vyrovnání případného přiměřeného příspěvku na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše) bude rovněž předmětem této licenční smlouvy;
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové/bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně, dne 22.5.2017

.....
podpis diplomanta



ABSTRAKT

Cieľom tejto diplomovej práce bolo vytvoriť matematický model metanolýzy tukov a olejov pre možnosti simulovania a optimalizácie tohto procesu pri rôznych podmienkach bez potreby vykonávať reálne experimenty. Pomocou simulácie a následnej analýzy dosiahnuť ideálne počiatkové podmienky reakcie, prípadne simulovať reguláciu tohto procesu.

Práca zahŕňa prehľad dostupných a aktuálnych poznatkov týkajúcich sa metanolýzy tukov a olejov so zameraním sa na nežiadúcu bočnú reakciu – hydrolýzu acylglycerolov. Pre vytvorenie modelu boli potrebné experimentálne dáta, ktoré boli získané meraniami počas reálneho priebehu procesu metanolýzy. Pokus bol opakovaný viac krát pri rôznych počiatkových podmienkach a pri rôznom dávkovaní oleja, metanolu a katalyzátora. Vďaka týmto získaným experimentálnym dátam bolo možné spresniť model popisujúci metanolýzu tukov a olejov. Bol navrhnutý matematický model hlavnej a bočnej reakcie umožňujúci optimalizáciu reakčných podmienok založený na predpokladu nevratnosti študovaných reakcií.

Kľúčové slová: metanolýza, tuky, oleje, bionafta, katalyzátor, experiment, FAME, metyl estery mastných kyselín

ABSTRACT

The goal of this Thesis was to create a mathematical model for methanolysis of fats and oils for simulations of this process considering the different conditions without the need to deal with the real experiments. Using the simulation and immediate analysis, the goal is to reach ideal reaction conditions, respectively, to simulate the regulation of this process.

This work includes the overview of the available actual knowledge that deals with methanolysis of fats and oils focusing on unwanted side reaction – hydrolysis of acylglycerols. To create a model, it was necessary to use the experimental data gained from the measurements of the real process of the methanolysis. This experiment was repeated several times having the different initial reaction conditions and using the different amounts of oil, methanol and catalyzer. Thanks to these gained experimental data, it was possible to suggest model describing the methanolysis of fats and oils in more exactly.

Keywords: methanolysis, fats, oils, biodiesel, catalyzer, experiment, FAME, Fatty acid methyl esters

Ďakujem môjmu vedúcemu diplomovej práce, Ing. Jiřímu Pechovi, Ph.D., za cenné odborné rady a ústretovú pomoc pri vypracovávaní tejto diplomovej práce. Ďakujem taktiež celému tímu regionálneho výskumného centra CebiaTech za pomoc a odborný dozor pri vykonávaní experimentov a meraní.

Prehlasujem, že odovzdaná verzia diplomovej práce a verzia elektronická nahraná do IS/STAG sú totožné.

OBSAH

ÚVOD.....	9
I. 10TEORETICKÁ ČASŤ	10
1 STRUČNÝ PREHĽAD POZNATKOV O METHANOLÍZE TUKOV A OLEJOV	11
1.1 ODPADNÉ TUKY A OLEJE.....	11
1.2 METÓDY PRÍPRAVY METHYL ESTEROV MASTNÝCH KYSLÍN (FAME).....	12
1.2.1 TRANSESTERIFIKÁCIA	13
1.2.2 HYDROLÝZA ACYLGLYCEROLOV – BOČNÁ REAKCIA	14
2 CHEMICKÁ KINETIKA.....	15
2.1 JEDNODUCHÁ KINETICKÁ ROVNICA	15
2.2 ZÁVISLOSŤ RÝCHLOSTI REAKCIE NA TEPLOTE.....	16
2.3 REPARAMETRIZÁCIA ARRHENIOVEJ ROVNICE	16
II. 17PRAKTICKÁ ČASŤ	17
3 POPIS A PRIEBEH EXPERIMENTOV	18
3.1 PRACOVNÉ METÓDY	18
3.1.1 METÓDA ZASTAVENIA METHANOLÝZY	18
3.1.2 ANALÝZA ZLOŽENIA REAKČNEJ ZMESI METÓDOU PLYNOVEJ CHROMATOGRAFIE	19
3.1.3 STANOVENIE OBSAHU MYDIEL A VOENEJ BÁZY V REAKČNEJ ZMESI	19
3.1.4 STANOVENIE ČÍSLA KYSLOSTI	19
3.2 KINETICKÉ EXPERIMENTY.....	20
3.2.1 KINETIKA 74	20
3.2.2 KINETIKA 75	23
3.2.3 KINETIKA 76	26
3.2.4 KINETIKA 77	29
3.2.5 KINETIKA 78	32
3.3 ZHRNUTIE EXPERIMENTOV.....	35
4 MATEMATICKÉ MODELOVANIE KINETIKY METHANOLÝZY.....	36
4.1 MODEL BEZ MG	36
4.2 MODEL S MG SO SPÄTNOU REAKCIOU ACYLGLYCEROLOV	39
4.3 MODEL S MG BEZ SPÄTNEJ REAKCIE ACYLGLYCEROLOV	43
4.4 MODEL S MG – REPARAMETRIZÁCIA ARRHENIOVEJ ROVNICE	45
4.5 VÝSLEDKY KONEČNÉHO MODELU	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
5 ZHODNOTENIE A NÁVRH OPTIMALIZÁCIE REAKČNÝCH PODMIENOK.....	55
ZÁVĚR	58

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	60
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	62
SEZNAM OBRÁZKŮ	63
SEZNAM TABULEK.....	66
SEZNAM PŘÍLOH.....	67

ÚVOD

Tuky a oleje už od nepaměti velmi súvisia so životom v spoločnosti, či už slúžili a slúžia v potravinárskom priemysle a taktiež ide o významnú surovinu v kozmetickom priemysle. Z tukov a olejov (po chemickej stránke acylglycerolov) sa tiež vyrába rada cenných produktov, ich spracovaním sa zaoberá oleochemický priemysel. Napríklad transesterifikáciou je možné tuky a oleje pretransformovať na radu použiteľných látok, ako je produkt transesterifikácie acylglycerolov metanolom, teda metyl estery mastných kyselín, tj. bionafta, a glycerín, ktorý býva využívaný v chemickom, kozmetickom a farmaceutickom priemysle. Popri transesterifikácii je však dôležitá aj nežiadúca bočná reakcia, hydrolýza, pri ktorej reagujú acylglyceroly s katalyzátorom (KOH). Touto reakciou vznikajú mydlá, preto sa táto reakcia nazýva aj zmydelňovanie. Vysoký obsah mydiel potom vo výrobnom procese znižuje výťažnosť esterov mastných kyselín (pri separácii glycerínovej a esterovej fázy), celý proces separácie značne spomaľuje, spotrebovávajú cennú vstupnú surovinu a v dôsledku menovaného negatívne ovplyvňuje ekonomiku výrobného procesu.

Tím regionálneho výskumného strediska CebiaTech pracoval v minulosti na transesterifikácii s použitím TMAH (Tetramethylamonium hydroxid) ako katalyzátora. Ako jeden z prvých sa sústredil na štúdium a popis nežiadúce bočnej reakcie – hydrolýzy – prebiehajúcej súbežne s transesterifikáciou tukov a olejov. Svoje poznatky a výsledky zverejnili časopise „Chemical Engineering Journal“ v článku s názvom „*A kinetics study of the simultaneous methanolysis and hydrolysis of triglycerides*“.

Predložená diplomová práca na uvedenú problematiku nadväzuje, obe spomínané reakcie sú študované s obvyklým katalyzátorom transesterifikácie – hydroxidom sodným (KOH) – v pomerne širokom rozsahu reakčných podmienok, hlavne čo sa týka počiatočného zloženia reakčnej zmesi.

Práca je založená na experimentálnych meraniach priebehu študovaných reakcií. Dáta slúžili ako podklad pre návrh, hodnotenie a výber testovaných matematických modelov. Navrhnuté matematické modely umožňujú optimalizáciu a simuláciu reakčných podmienok, čo predstavuje základný stavebný kameň pri návrhu riadenia reálneho priemyselného reaktora.

I. TEORETICKÁ ČASŤ

1 STRUČNÝ PREHLAD POZNATKOV O METHANOLÝZE TUKOV A OLEJOV

V roku 1943 bola podaná spoločnosťou Colgate-Palmoliv-Peet Company patentová prihláška na výrobný postup prípravy methyl esterov mastných kyselín (FAME – Fatty Acid Methyl Esters) zo živočíšnych tukov a rastlinných olejov, tj. acylglycerolov. Išlo teda o využitie odpadov a surovín nižšej kvality. Produkt z roku 1943 by dnešné požiadavky zd'aleka nespĺňal, keďže číslo kyslosti výsledných methyl esterov matných kyselín (FAME) bolo príliš vysoké. Výskum a vývoj prípravy FAME ako aj naša predstava o jednotlivých procesoch, ktoré prebiehajú pri výrobe FAME značne pokročila, takže v dnešnej dobe je možné pripraviť methyl estery mastných kyselín s požadovanými vlastnosťami.

1.1 Odpadné tuky a oleje

Keďže cena rastlinných olejov je vysoká a navyše ide o surovinu potrebnú pre ľudskú výživu, je racionálne spracovávať lacnejšie odpadné tuky a oleje. Odpadné tuky a oleje predstavujú široký a rôznorodý zdroj acylglycerolov a mastných kyselín. Vo svetových literatúrach nájdeme často pojem „yellow grease“, ktorý označuje spracované tuky a oleje, ktoré obsahujú menej než 15% (w/w) voľných mastných kyselín (VMK). Pojem „brown grease“ potom zase predstavuje tuky a oleje s obsahom voľných mastných kyselín vyšším než 15% (w/w). [5, 6]

Variabilita zloženia a vlastností vstupného zdroja acylglycerolov je veľmi významná z hľadiska návrhu procesu. Tabuľka 1 popisuje prehľadné porovnanie rôznych druhov odpadných tukov a olejov. [7, 8] Zloženie a kvalita odpadných tukových surovín je závislá na teplote, keďže v lete prebiehajú rozkladné chemické a biologické procesy vyššou rýchlosťou než v zime. [9]

Tabuľka 1: Zloženie odpadných tukov a olejov [7]

Surovina	Vlhkosť [% w/w]	Nerozpustný podiel [% w/w]	Nezmydliteľný podiel [% w/w]	Peroxidové číslo [meq.kg ⁻¹]	VMK [% w/w]
Rafinovaný sójový olej	< 0,10	< 0,10	0,41	7,3	0,01
Surový odpadný zmiešaný tuk	18,06	1,22	4,83	0,8	41,8
Rafinovaný odpadný zmiešaný tuk	0,31	< 0,10	0,43	4,0	9,7
Rafinovaný zmiešaný tuk	0,26	3,83	2,33	< 0,2	25,5
Prepálený rastlinný olej	1,10	-	3,9	5,6	2,6

Producentom odpadných tukov je taktiež kožiarsky priemysel, kde je tukový odpad tvorený prevažne zmesou podkožných tukov a väziva – mázdry, ktorá predstavuje 50 – 60% pevných odpadov produkovaných kožiarskym priemyslom. Okrem vysokého podielu vody a voľných mastných kyselín je tu ešte významný podiel proteínov a konzervačných solí, ktoré sú hlavnou zložkou popolu.

Surové prírodné rastlinné oleje sú obvykle pred methanolózou rafinované, tým sa zníži koncentrácia voľných mastných kyselín a slizovitých látok.

1.2 Metódy prípravy metyl esterov mastných kyselín (FAME)

V praxi sú používané dve základné metódy prípravy FAME. Prvá metóda vychádza z voľných mastných kyselín, ktorú sú esterifikované metanolom, kde vznikajú metyl estery mastných kyselín a voda. V druhom prípade sa pracuje s triacylglycerolmi ako vstupnou surovinou, tie sú transesterifikované metanolom, výsledný produkt je teda rozdelené FAME a glycerol. Najpoužívanejšia je ale druhá metóda, teda methanolýza triacylglycerolov, esterifikácia voľných mastných kyselín sa používa len vtedy, ak je požadovaný výsledný produkt metyl ester špecifickej mastnej kyseliny. [10]

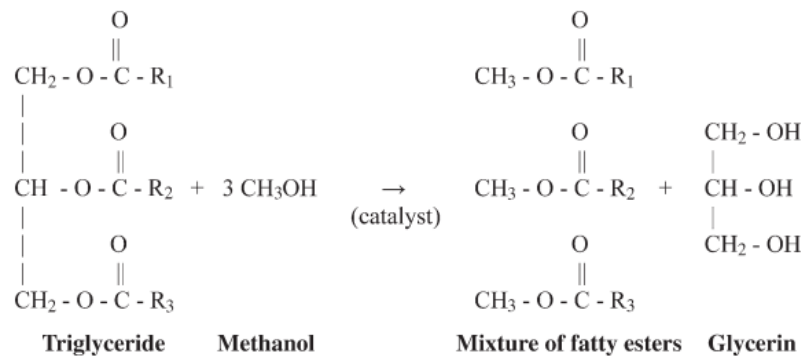
Obidve popísané metódy sú rovnovážne, pre dosiahnutie konverzie vstupného zdroja mastných kyselín sa z tohto dôvodu obyčajne pridáva ľahko regenerovateľný alkohol v prebytku. [11, 12]

Ako katalyzátory esterifikácie voľných matných kyselín sa obyčajne používajú silné anorganické a organické kyseliny. Po skončení reakcie je ale potrebné katalyzátor z reakčnej zmesi odstrániť, čo často vedie k tvorbe odpadných vôd, čím sa zvyšujú náklady na spracovanie reakčnej zmesi. [12, 13]

Pri transesterifikácií môže byť ako katalyzátor použitá ako kyselina, tak aj báza. Bázicky katalyzovaná transesterifikácia ale prebieha oveľa rýchlejšie ako transesterifikácia, ktorá je katalyzovaná kyselinou. Tento rozdiel rýchlosti transesterifikácie je dôvod, prečo je pri väčšine procesov methanolýzy triacylglycerolov použitá báza ako katalyzátor. [14]

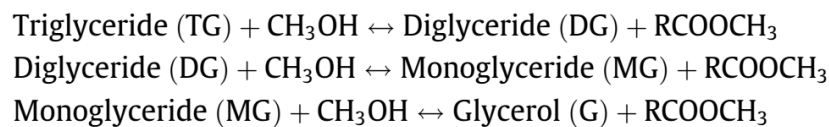
1.2.1 Transesterifikácia

FAME (methyl estery mastných kyselín), resp. bionafta, je obvykle produktom procesu známeho ako transesterifikácia, ako bolo spomenuté vyššie. Jednoduchý popis reakcie:



Obrázok 1: Popis transesterifikácie [3]

R1, R2 a R3 sú dlhé uhlíkové reťazce, niekedy nazývané aj reťazce mastných kyselín. Reakciou Triglyceridu (vo všeobecnosti Acylglycerolov) s Methanolom za prítomnosti katalyzátora je získaná zmes esterov mastných kyselín a glycerínu. Pri presnejšom popise reakcie treba povedať, že TG reagujú postupne na nižšie acylglyceroly, FAME a Glycerín (Glycerol), ako je popísané na obrázku 2.

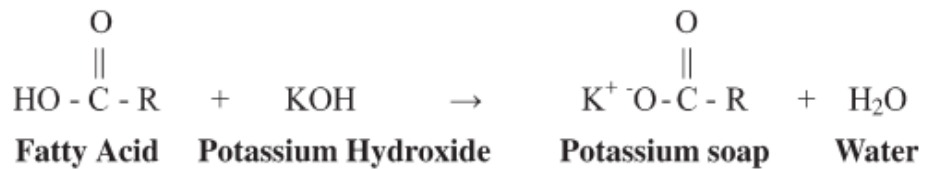


Obrázok 2: Postupný popis transesterifikácie [15]

Dôležité je taktiež poznamenať, že reakčná zmes je heterogénna, je tvorená dvojfázovým systémom kvapalina-kvapalina, čo komplikuje matematický popis a taktiež experimentálne štúdium tejto reakcie [15].

1.2.2 Hydrolýza acylglycerolov – bočná reakcia

Keďže je pri reakcii použitý alkalický (bázický) katalyzátor, prebieha popri transesterifikácii aj bočná, nežiadúca reakcia, hydrolýza acylglycerolov, štiepanie esterovej väzby. Je to reakcia esterov mastných kyselín s katalyzátorom, pri ktorej vzniká mydlo (sol' mastnej kyseliny s bázickým katalyzátorom), preto je táto reakcia nazývaná aj zmydelňovanie. Obdobnou reakciou je neutralizácia bázického katalyzátora voľnými mastnými kyselinami. Ide o nežiadúce reakcie, keďže sa znižuje koncentrácia katalyzátora, čo má za následok zníženie reakčnej rýchlosti transesterifikácie. [3]



Obrázok 3: Neutralizácia mastných kyselín [3]

2 CHEMICKÁ KINETIKA

2.1 Jednoduchá kinetická rovnica

Kinetická (rýchlostná) rovnica vyjadruje závislosť reakčnej rýchlosti na reakčných podmienkach. Obecné teda platí, že rýchlosť reakcie je funkciou koncentrácií všetkých látok vystupujúcich v reakcii (prípadne katalyzátora) a teploty. [16]



Obrázok 4: Príklad jednoduchej reakcie [16]

$$r_A = -\frac{dc_A(\tau)}{d\tau} = f(c_A(\tau), c_B(\tau), c_C(\tau), T)$$

Obrázok 5: Vyjadrenie závislosti rýchlosti reakcie [16]

Rýchlosť reakcie, ktorá je na obrázku 4, je možné vyjadriť jednou kinetickou rovnicou v tvare na obrázku 5.

V inžinierskej kinetike sa rýchlostná rovnica spravidla vyjadruje v tvare :

$$r_A = -\frac{dc_A}{d\tau} = k(T) c_A^\alpha c_B^\beta \dots$$

Na pravej strane vystupujú koncentrácie východiskových látok a tzv. rýchlostná konštanta k , ktorá v sebe zahŕňa teplotnú závislosť reakčnej rýchlosti. Exponenty koncentrácií sa stanovujú na základe experimentov. [16]

2.2 Závislost' rychlosti reakcie na teplote

Rýchlosť reakcie je funkciou teploty, pán Arrhenius navrhol pre vystihnutie tejto závislosti vzťah:

$$k = A \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$

Obrázok 6: Arrheniova rovnica [16]

E^* v tomto vzťahu predstavuje aktivačnú energiu, A sa nazýva predexponenciálny alebo frekvenčný faktor a R je univerzálna plynová konštanta. Teplota má na rýchlosť reakcie zásadný vplyv. Vzťah indikuje, že reakcie s veľkou aktivačnou energiou sú veľmi citlivé na zmeny teploty, naopak reakcie s malou aktivačnou energiou sú relatívne teplotne necitlivé. Pri elementárnych reakciách je hodnota aktivačnej energie vždy kladná. Je možné si ju predstaviť ako energiu, ktorú je nutné dodať reagujúcim molekulám k povzbudeniu valenčných elektrónov.[16]

2.3 Reparametrizácia Arrheniovej rovnice

Pán Schwaab vo svojej práci [17] o optimálnej referenčnej teplote pri reparametrizácii Arrheniovej rovnice popisuje problematiku samotnej reparametrizácie.

Pán Levenspiel uvádza vo svojej monografii dve teórie (Teória kolízií a Teória prechodného stavu), ktoré sú v súlade s nasledujúcou rovnicou:

$$k = k_0 T^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Neskôr po zvážení viacerých ďalších teórií dospeli k nasledujúcemu vzťahu, ktorý zahŕňa referenčnú teplotu, ktorá ,ako je spomínané vyššie, je pri reakcii dôležitým elementom. Je taktiež vhodnejší pre vyhodnocovanie experimentálnych dát.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT T_{ref}}(T - T_{ref})\right)$$

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 POPIS A PRIEBEH EXPERIMENTOV

Experimentálne výsledky a navrhnuté modely v ďalších kapitolách sú podložené 5 experimentami, ktoré boli vykonávané v laboratóriu na Fakulte aplikovanej informatiky. Jednotlivé experimenty trvali približne dve hodiny, v závislosti na zvolenom postupe a zvolených počiatočných podmienkach, teda počiatočného množstva oleja, methanolu a katalyzátora. Časovo náročné bolo najmä odoberanie vzoriek reakčnej zmesi. Zo začiatku reakcie boli vzorky odoberané vo veľmi malých intervaloch, konkrétne v časoch 2, 3.5, 5, 8, 10, 12, 20, 21... [minúty]. Po každom odoberaní vzorku bolo potrebné zastaviť prebiehajúcu methanolýzu, aby sme pomocou titrácie a chromatografie zistili obsah jednotlivých látok v odobraných vzorkách v daných časoch pre čo najpodrobnejší popis reakcie. Chromatografické analýzy reakčných zmesí boli vzhľadom k časovej náročnosti dokončené obvykle v priebehu dvoch nasledujúcich dní.

3.1 Pracovné metódy

3.1.1 Metóda zastavenia methanolýzy

Vzorky pre plynovú chromatografiu

Vzorka cca. 2 ml reakčnej zmesi bola ihneď po odoberaní premiešaná vo vialke s kyselinou adipovou (pipetované po 3 ml). Vialka s kyselinou bola pred vložením vzorky zvážená, aby bolo možné opätovným zvážením vialky so vzorkou vypočítať hmotnosť vzorky. Odobraná vzorka bola následne použitá pre chromatografickú analýzu [15].

Vzorky pre titráciu

Vzorka cca. 6 ml reakčnej zmesi bola ihneď po odoberaní premiešaná v titračnej banke s kyselinou sírovou (pipetované po 4 ml). Titračná banka s kyselinou bola pred vložením vzorky zvážená, aby bolo možné opätovným zvážením banky so vzorkou vypočítať hmotnosť vzorky. Odobraná vzorka bola následne použitá pre titráciu.

3.1.2 Analýza zloženia reakčnej zmesi metódou plynovej chromatografie

Metódou plynovej chromatografie boli kvantitatívne stanovené acylglyceroly (tj. TG- Triacylglyceroly, DG- Diacylglyceroly, MG- Monoacylglyceroly), methyl estery mastných kyselín ako aj glycerol. Ukážka z protokolu a výsledkov plynovej chromatografie je uvedená v prílohe PII. Z vialky určenej na chromatografiu bolo odobrané cca. 340 mg vzorku, ktorý bol následne zriedený 4 ml pyridínu (Sigma-Aldrich). Následne sa odobralo cca. 200 mg vzorku do vialky, kam boli pridané taktiež vnútorné štandardy s objemom 0,5 ml. Pre kvantifikáciu Glycerínu bol ako vnútorný štandard použitý ISO:1,4-butanediol, pre FAME (methyl estery mastných kyselín) IS1: C17:, a pre acylglyceroly IS2: Tricaprin. Vzorky boli derivatizované pomocou 100 ul BSTFA (bis(trimethylsilyl)tri – fluoracetamid) po dobu 15 minút. Vzorky boli taktiež zriedené heptanom (do výsledného objemu 5,5 ml) a nastreknuté do plynového chromatografu.

Celý postup a výsledky analýzy sú popísané v ukážkovom protokole (Príloha II) od inžiniera Lubomíra Šánka, ktorý túto analýzu pomocou plynovej chromatografie vykonával.

3.1.3 Stanovenie obsahu mydiel a voľnej bázy v reakčnej zmesi

Do titračnej banky, v ktorej bola diferenčne odvážená vzorka reakčnej zmesi, ktorá taktiež obsahuje napipetované 4 ml kyseliny sírovej (slúžila na zastavenie reakcie v odobranej vzorke), som napipetoval cca. 50ml zmesi etanolu a demineralizovanej vody (v objemovom pomere 4:1), aby bola titračná banka zaplnená. Zmes v titračnej banke bola dôkladne premiešaná, aby sa dôkladne premiešali všetky zložky. Takto pripravený roztok vzorky reakčnej zmesi bol potom titrovaná pomocou 0,1N TMAH (Tetramethylamonium hydroxid) na automatickom titrátore Mettler-Toledo G20 s potenciometrickou indikáciou bodu ekvivalencie. Automatický titrátor generuje po titrácii protokol, na ktorom zobrazuje jednotlivé spotreby na neutralizáciu, z čoho sa dá vypočítať obsah mydiel a voľnej bázy v reakčnej zmesi.

3.1.4 Stanovenie čísla kyslosti

Číslo kyslosti oleja (řepkový olej „Dr. Oils“), ktorý bol použitý ako vstupná surovina, bolo stanovené podľa normy EN ISO 660 s využitím automatického titrátora Mettler-Toledo G20.

Ako odmerný roztok bol použitý 0,1N TMAH s rozpúšťadlom 50 ml roztok diethylether s etanolom v pomere 3:2. (Výsledky stanovenia čísla kyslosti sú v prílohe I)

3.2 Kinetické experimenty

Za účelom čo najpodrobnejšieho namodelovania methanolýzy tukov a olejov boli vykonané kinetické experimenty s rôznymi počiatocnými podmienkami a s rôznymi postupmi. Bol študovaný vplyv reakčnej teploty, vplyv koncentrácie katalyzátora a taktiež vplyv vybraného počiatocného zloženia reakčnej zmesi na priebeh reakcie. Cieľom bolo získať dáta potrebné pre validáciu navrhovaných matematických modelov.

3.2.1 Kinetika 74

Návrh experimentu

Transesterifikácia oleja pri teplote 60°C s použitím 0,6% (vzťahnuté na hmotnosť repkového oleja) KOH ako katalyzátor, methanol v pomere 1:6. Rýchlosť miešania – 2000 ot/min, pri tejto rýchlosti pozorovaná reakčná rýchlosť nezávisí na otáčkach miešadla a meranie prebieha v kinetickej oblasti, podrobnosti v [15].

Priebeh experimentu

Navážený repkový olej s hmotnosťou 250 g bol v sulfonizačnej banke so štyrmi tubusmi miešaný s naváženým methanolom (v pomere 1:6). Zmes bola pozvoľna zohrievaná pod spätným chladičom vo vodnej lázni (Thermo HAAKE P5) za stáleho miešania pomocou kovového miešadla Heidolph RZR 2020 s rýchlosťou 300 ot/min. Po dosiahnutí ustálenej teploty 60°C bol do reakčnej zmesi vstreknutý katalyzátor (21% roztok KOH v MeOH v množstve zodpovedajúcom návrhu experimentu), následne boli zvýšené otáčky miešania na 2000 ot/min.

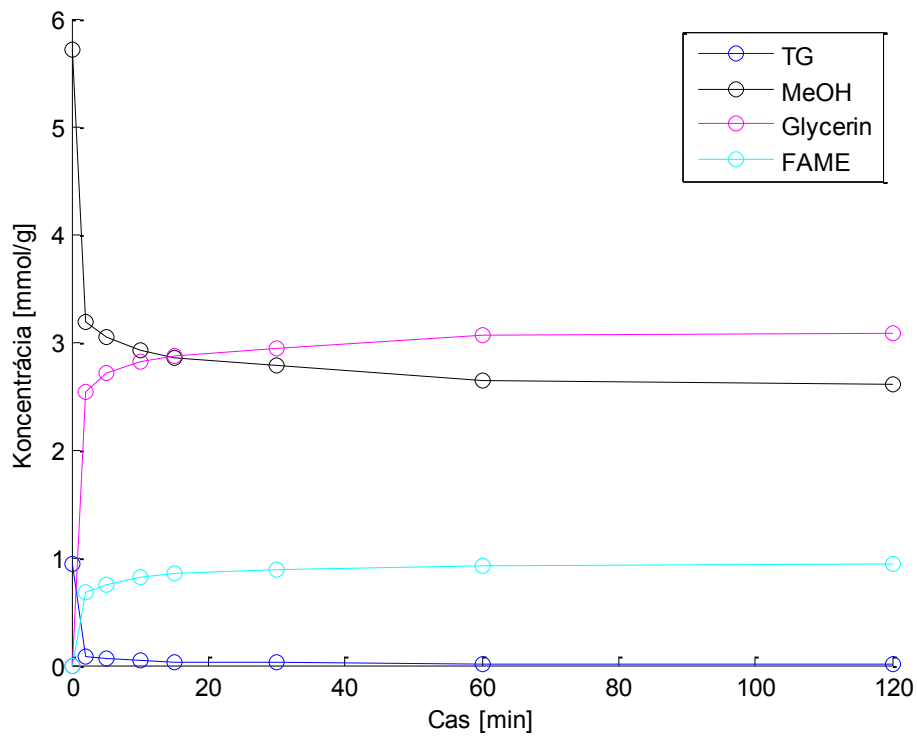
Vo zvolených časových intervaloch boli odoberané vzorky reakčnej zmesi pre analýzu pomocou plynovej chromatografie a titrácie.

Tabuľka 2: Výsledky analýzy titrácie – kinetika 74

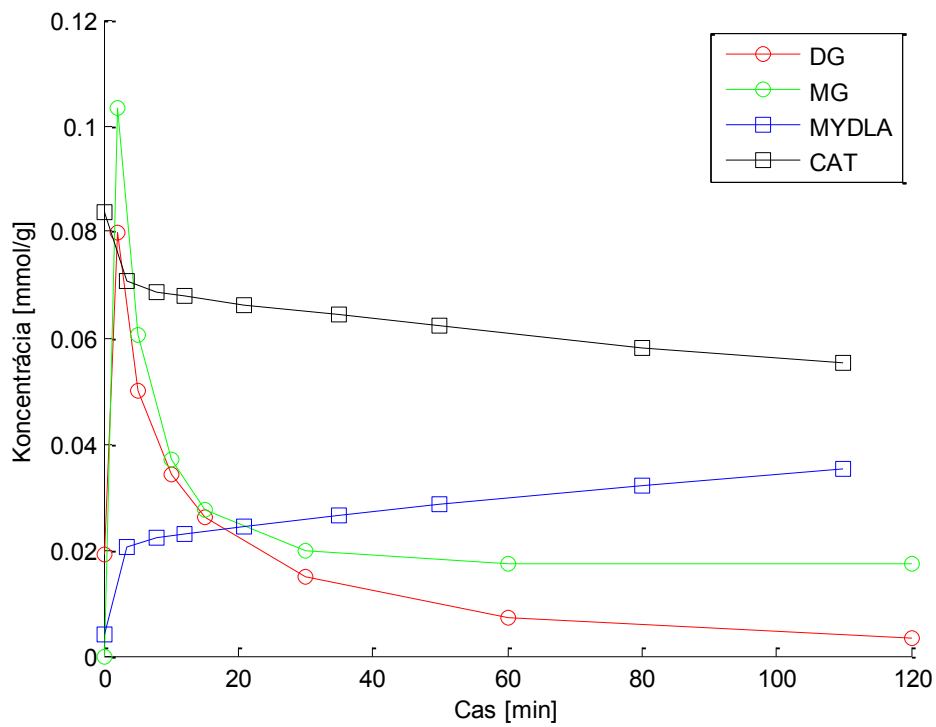
t [min]	Voľná báza [mmol/g]	Mydlá [mmol/g]	Celková báza [mmol/g]	Konverzia katalizátoru [%]
3,5	0,0706	0,0204	0,0910	22,4
8	0,0686	0,0221	0,0907	24,4
12	0,0679	0,0231	0,0910	25,4
21	0,0662	0,0245	0,0906	27,0
35	0,0643	0,0265	0,0908	29,2
50	0,0623	0,0285	0,0909	31,4
80	0,0582	0,0321	0,0903	35,5
110	0,0551	0,0351	0,0902	38,9

Tabuľka 3: Výsledky analýzy plynovej chromatografie - kinetika 74

t [min]	TG [mmol/g]	DG [mmol/g]	MG [mmol/g]	MeOH [mmol/g]	FAME [mmol/g]	Glycerin [mmol/g]	Celkový Glycerol [mmol/g]	Konverzia [%]
0	0,9152	0,0417	0	5,7031	0	0	0,9569	0
2	0,0867	0,0797	0,1032	3,1810	2,5297	0,4347	0,9289	62,11
5	0,0542	0,0501	0,0606	3,0081	2,7026	0,5506	0,9412	70,48
10	0,0374	0,0343	0,0369	2,8900	2,8207	0,6261	0,9453	75,20
15	0,0283	0,0263	0,0275	2,8342	2,8765	0,6734	0,9579	77,54
30	0,0184	0,0150	0,0197	2,7716	2,9391	0,7352	0,9582	81,86
60	0,0076	0,0073	0,0175	2,6503	3,0604	0,7787	0,9660	84,10
120	0,0039	0,0032	0,0172	2,6275	3,0832	0,8055	0,9576	86,98



Obrázok 7: Priebeh experimentu (kinetika 74) - TG, MeOH, G, FAME
(60 °C, 0,09 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1)



Obrázok 8: Priebeh experimentu (kinetika 74) - DG, MG, Mydlá, CAT
(60 °C, 0,09 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1)

3.2.2 Kinetika 75

Návrh experimentu

Transesterifikácia oleja pri teplote 60°C s použitím 0,3% (vzťahnuté na hmotnosť repkového oleja) KOH ako katalyzátor, methanol v pomere 1:6. Rýchlosť miešania – 2000 ot/min, pri tejto rýchlosti pozorovaná reakčná rýchlosť nezávisí na otáčkach miešadla a meranie prebieha v kinetickej oblasti.

Priebeh experimentu

Priebeh experimentu je zhodný s priebehom experimentu kinetiky 74, zmena je jedine v koncentrácií katalyzátoru:

Navážený repkový olej s hmotnosťou 251,06 g bol v sulfonizačnej banke so štyrmi tubusmi miešaný s naváženým methanolom (v pomere 1:6). Zmes bola pozvoľna zohrievaná pod spätným chladičom vo vodnej lázni (Thermo HAAKE P5) za stáleho miešania pomocou kovového miešadla Heidolph RZR 2020 s rýchlosťou 300 ot/min. Po dosiahnutí ustálenej teploty 60°C bol do reakčnej zmesi vstreknutý katalyzátor (20,5% roztok KOH v MeOH v množstve zodpovedajúcom návrhu experimentu), následne boli zvýšené otáčky miešania na 2000 ot/min.

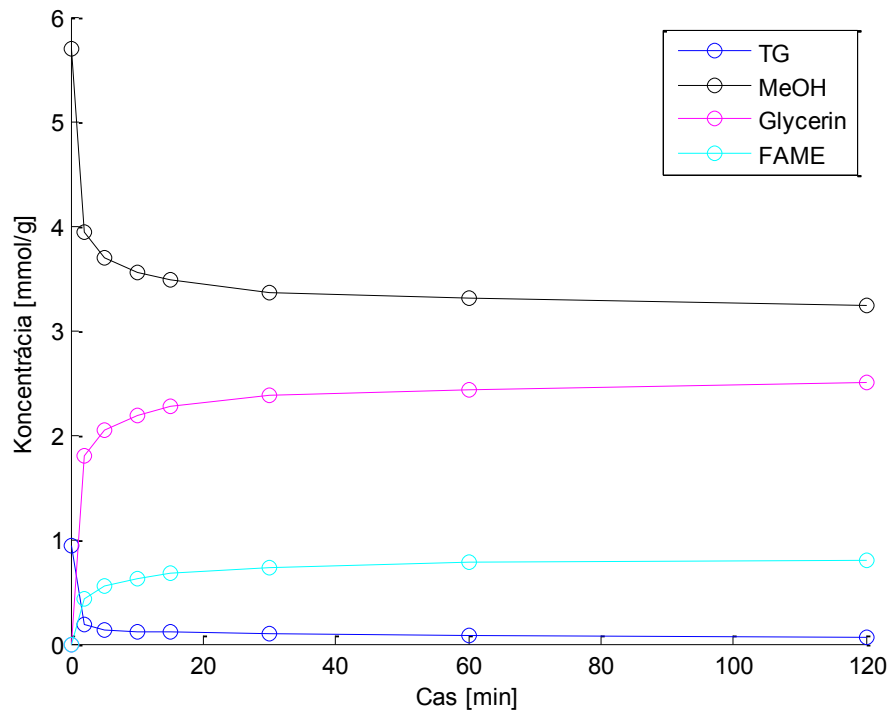
Vo zvolených časových intervaloch boli odoberané vzorky reakčnej zmesi pre analýzu pomocou plynovej chromatografie a titrácie.

Tabuľka 4: Výsledky analýzy titrácie – kinetika 75

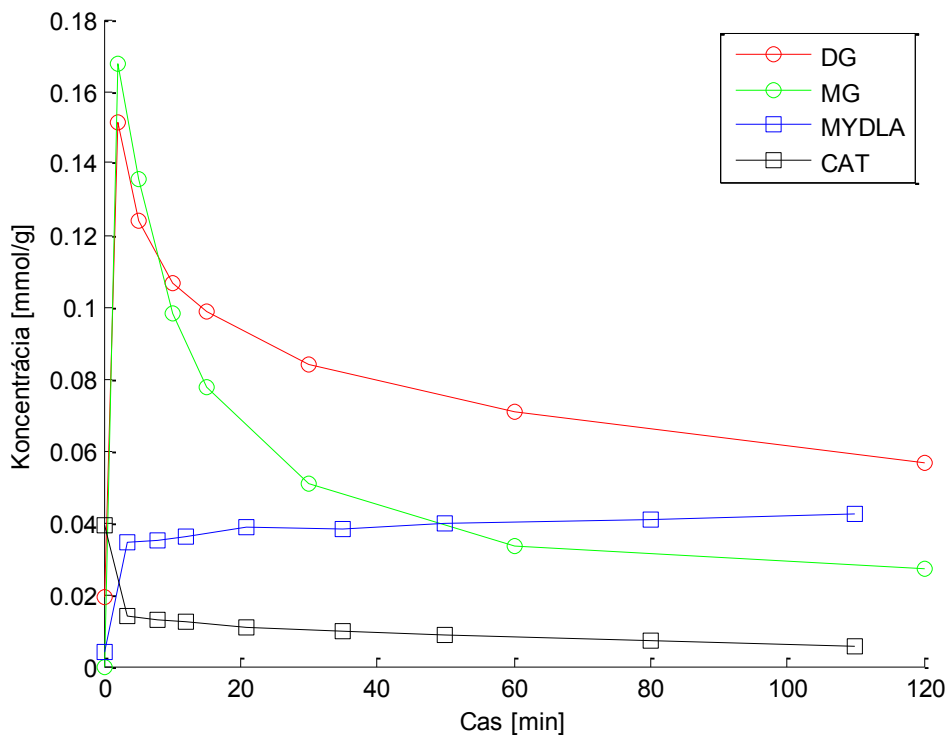
t [min]	Voľná báza [mmol/g]	Mydlá [mmol/g]	Celková báza [mmol/g]	Konverzia katalizátoru [%]
3,5	0,0141	0,0346	0,0487	70,98
8	0,0131	0,0349	0,0481	72,66
12	0,0123	0,0363	0,0485	74,75
21	0,0110	0,0385	0,0495	77,83
35	0,0095	0,0382	0,0477	80,02
50	0,0084	0,0398	0,0483	82,51
80	0,0069	0,0409	0,0478	85,56
110	0,0056	0,0421	0,0477	88,26

Tabuľka 5: Výsledky analýzy plynovej chromatografie - kinetika 75

t [min]	TG [mmol/g]	DG [mmol/g]	MG [mmol/g]	MeOH [mmol/g]	FAME [mmol/g]	Glycerin [mmol/g]	Celkový Glycerol [mmol/g]	Konverzia [%]
0	0,9152	0,0417	0	5,7390	0	0	0,9569	0
2	0,1755	0,1511	0,1675	3,9394	1,7996	0,4347	0,9289	62,11
5	0,1311	0,1240	0,1355	3,6912	2,0477	0,5506	0,9412	70,48
10	0,1143	0,1068	0,0981	3,5583	2,1807	0,6261	0,9453	75,20
15	0,1079	0,0989	0,0776	3,4743	2,2647	0,6734	0,9579	77,54
30	0,0881	0,0841	0,0507	3,3614	2,3776	0,7352	0,9582	81,86
60	0,0836	0,0706	0,0332	3,3040	2,4350	0,7787	0,9660	84,10
120	0,0687	0,0564	0,0270	3,2382	2,5007	0,8055	0,9576	86,98



Obrázok 9: Priebeh experimentu (kinetika 75) - TG, MeOH, G, FAME
(60 °C, 0,04 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1)



Obrázok 10: Priebeh experimentu (kinetika 75) - DG, MG, Mydlá, CAT
(60 °C, 0,04 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1)

3.2.3 Kinetika 76

Návrh experimentu

Transesterifikácia oleja pri teplote 60°C s použitím 0,3% (vzťahnuté na hmotnosť repkového oleja) KOH ako katalyzátor, dávkovaný na dva krát, tj. prvá polovica na začiatku a druhá v čase 22 minút. Rýchlosť miešania – 2000 ot/min, pri tejto rýchlosti pozorovaná reakčná rýchlosť nezávisí na otáčkach miešadla a meranie prebieha v kinetickej oblasti.

Priebeh experimentu

Tento experiment bol skúškou postupného dávkovania katalyzátora, aby bolo vidno správanie reakcie aj pri takomto postupe.

Navážený repkový olej s hmotnosťou 250,02 g bol v sulfonizačnej banke so štyrmi tubusmi miešaný s naváženým methanolom. Zmes bola pozvoľna zohrievaná pod spätným chladičom vo vodnej lázni (Thermo HAAKE P5) za stáleho miešania pomocou kovového miešadla Heidolph RZR 2020 s rýchlosťou 300 ot/min. Po dosiahnutí ustálenej teploty 60°C bola do reakčnej zmesi vstreknutá prvá časť katalyzátora (14,78 g 2,6% KOH v MeOH), následne boli zvýšené otáčky miešania na 2000 ot/min a v čase 22 minút bola pridaná druhá časť (14,73 g 2,6% KOH v MeOH).

Vo zvolených časových intervaloch boli odoberané vzorky reakčnej zmesi pre analýzu pomocou plynovej chromatografie a titrácie. Tento krát trval experiment kratšie, keďže bola zvýšená dávka katalyzátora, reakcia teda bežala rýchlejšie a išlo o testovací pokus.

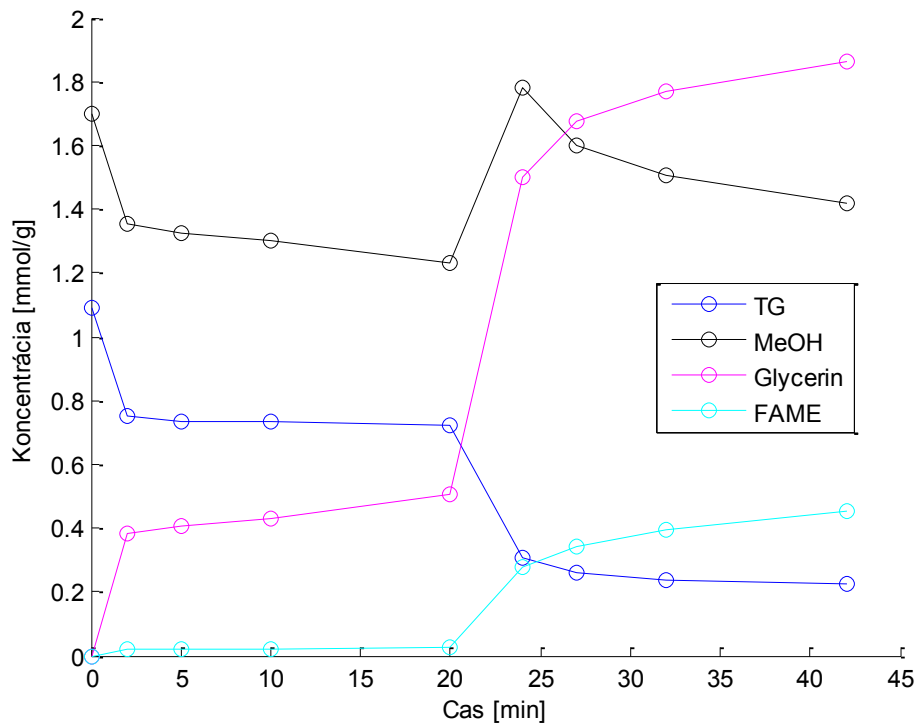
Ako vidno podľa grafov na Obr. 11 a 12, druhá dávka katalyzátora veľmi ovplyvnila priebeh reakcie. Z tohto dôvodu bol tento experiment rozdelený na dva rôzne pri modelovaní, keďže by pre model bolo veľmi zložitú takúto zmenu (neskorší prídavok katalyzátora) v reakcii zaznamenať.

Tabuľka 6: Výsledky analýzy titrácie – kinetika 76

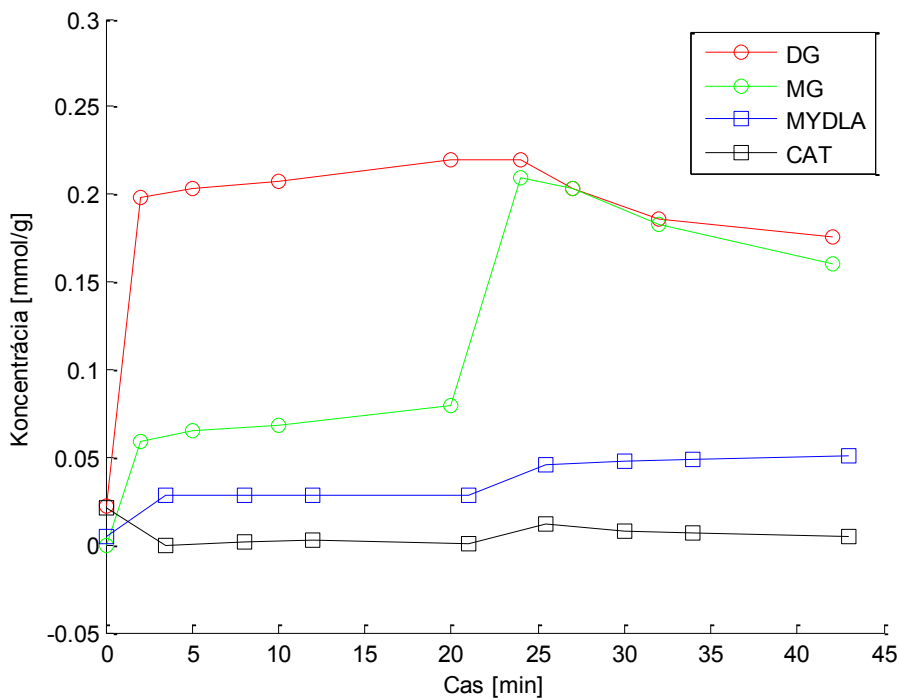
t [min]	Voľná báza [mmol/g]	Mydlá [mmol/g]	Celková báza [mmol/g]	Konverzia katalyzátoru [%]
3,5	0,0000	0,0286	0,0286	100,0
8	0,0014	0,0279	0,0293	95,3
12	0,0024	0,0279	0,0303	92,0
21	0,0010	0,0282	0,0292	96,7
25,5	0,0120	0,0452	0,0572	79,0
30	0,0079	0,0475	0,0554	85,8
34	0,0067	0,0492	0,0558	88,1
43	0,0048	0,0511	0,0559	91,4

Tabuľka 7: Výsledky analýzy plynovej chromatografie - kinetika 76

t [min]	TG [mmol/g]	DG [mmol/g]	MG [mmol/g]	MeOH [mmol/g]	FAME [mmol/g]	Glycerin [mmol/g]	Celkový Glycerol [mmol/g]	Konverzia [%]
0	0,9152	0,0417	0,0000	1,7344	0,0000	0,0000	0,9569	0
2	0,7501	0,1979	0,0586	1,3542	0,3802	0,0177	1,0242	11,71
5	0,7354	0,2037	0,0656	1,3273	0,4071	0,0203	1,0251	12,52
10	0,7326	0,2078	0,0681	1,3030	0,4313	0,0217	1,0302	13,16
20	0,7250	0,2200	0,0792	1,2308	0,5036	0,0280	1,0521	14,96
24	0,3042	0,2195	0,2096	1,7782	1,4983	0,2793	1,0127	46,75
27	0,2631	0,2036	0,2037	1,5993	1,6773	0,3450	1,0154	52,22
32	0,2346	0,1858	0,1833	1,5068	1,7698	0,3963	1,0001	56,19
42	0,2258	0,1761	0,1598	1,4168	1,8598	0,4505	1,0122	58,84



Obrázok 11: Priebeh experimentu (kinetika 76) - TG, MeOH, G, FAME (60 °C, 0,04 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1), v čase 22 min. prídavok KOH



Obrázok 12: Priebeh experimentu (kinetika 76) - DG, MG, Mydlá, CAT (60 °C, 0,04 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1) v čase 22 min. prídavok KOH

3.2.4 Kinetika 77

Návrh experimentu

Transesterifikácia oleja pri teplote 40°C s použitím 0,6% (vzťahnuté na hmotnosť repkového oleja) KOH ako katalyzátor, methanol v pomere 1:6. Rýchlosť miešania – 2000 ot/min, pri tejto rýchlosti pozorovaná reakčná rýchlosť nezávisí na otáčkach miešadla a meranie prebieha v kinetickej oblasti.

Priebeh experimentu

Priebeh experimentu je zhodný s priebehom experimentu kinetiky 74, zmena je jedine v teplote pri ktorej bude prebiehať reakcia:

Navážený repkový olej s hmotnosťou 251,08 g bol v sulfonizačnej banke so štyrmi tubusmi miešaný s naváženým methanolom (v pomere 1:6). Zmes bola pozvoľna zohrievaná pod spätným chladičom vo vodnej lázni (Thermo HAAKE P5) za stáleho miešania pomocou kovového miešadla Heidolph RZR 2020 s rýchlosťou 300 ot/min. Po dosiahnutí ustálenej teploty 40°C bol do reakčnej zmesi vstreknutý katalyzátor (20,5% roztok KOH v MeOH v množstve zodpovedajúcom návrhu experimentu), následne boli zvýšené otáčky miešania na 2000 ot/min.

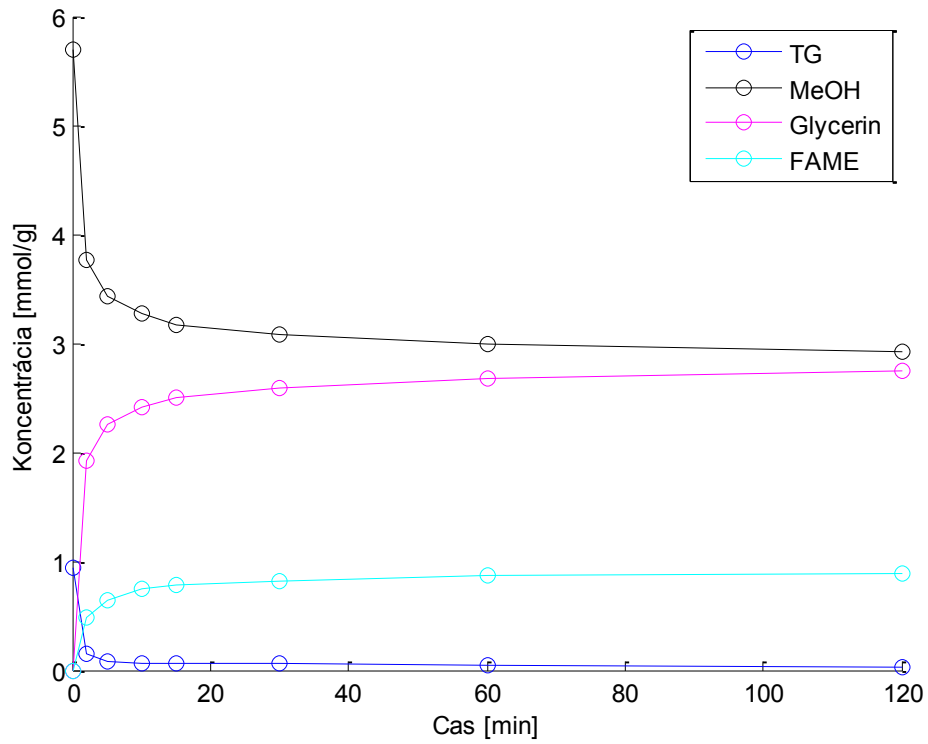
Vo zvolených časových intervaloch boli odoberané vzorky reakčnej zmesi pre analýzu pomocou plynovej chromatografie a titrácie.

Tabuľka 8: Výsledky analýzy titrácie – kinetika 77

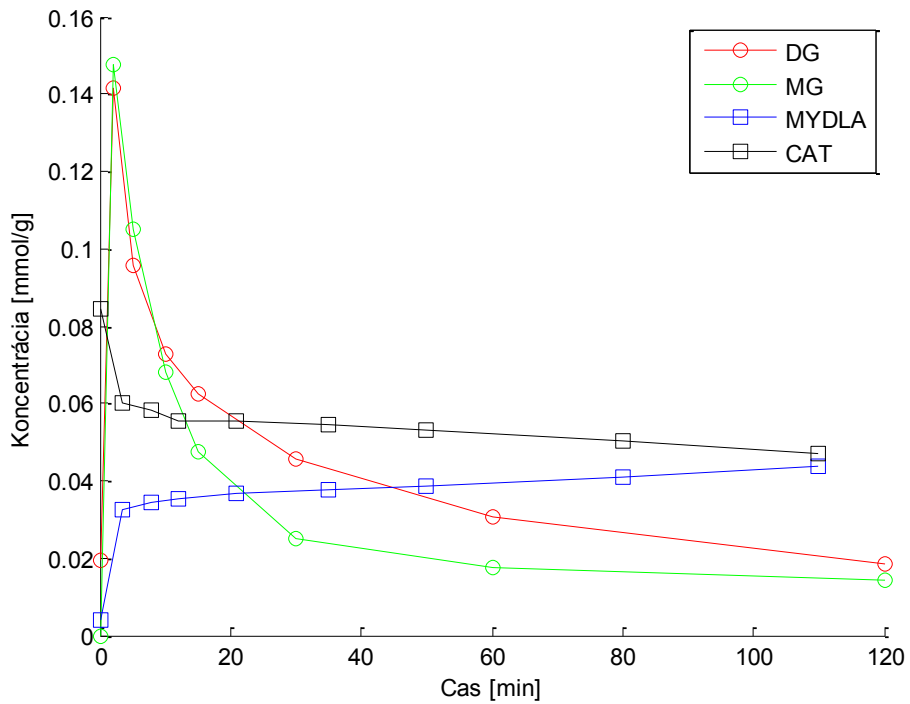
t [min]	Voľná báza [mmol/g]	Mydlá [mmol/g]	Celková báza [mmol/g]	Konverzia katalyzátora [%]
3,5	0,1206	0,0326	0,1532	21,3
8	0,1205	0,0343	0,1548	22,2
12	0,1136	0,0352	0,1488	23,7
21	0,1252	0,0366	0,1618	22,6
35	0,1122	0,0377	0,1498	25,1
50	0,1044	0,0384	0,1429	26,9
80	0,1060	0,0412	0,1471	28,0
110	0,1052	0,0438	0,1490	29,4

Tabuľka 9: Výsledky analýzy plynovej chromatografie - kinetika 77

t [min]	TG [mmol/g]	DG [mmol/g]	MG [mmol/g]	MeOH [mmol/g]	FAME [mmol/g]	Glycerin [mmol/g]	Celkový Glycerol [mmol/g]	Konverzia [%]
0	0,9152	0,0417	0	5,6749	0	0	0,9569	0
2	0,1501	0,1416	0,1475	3,7577	1,9171	0,4890	0,9284	66,37
5	0,0874	0,0955	0,1052	3,4276	2,2473	0,6450	0,9331	78,40
10	0,0676	0,0727	0,0683	3,2684	2,4064	0,7383	0,9469	83,96
15	0,0611	0,0623	0,0476	3,1699	2,5050	0,7777	0,9487	86,53
30	0,0599	0,0457	0,0251	3,0796	2,5952	0,8238	0,9545	89,00
60	0,0426	0,0306	0,0174	2,9918	2,6831	0,8692	0,9598	92,31
120	0,0308	0,0186	0,0145	2,9264	2,7485	0,8919	0,9558	94,62



Obrázok 13: Priebeh experimentu (kinetika 77) - TG, MeOH, G, FAME
(40 °C, 0,09 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1)



Obrázok 14: Priebeh experimentu (kinetika 77) - DG, MG, Mydlá, CAT
(40 °C, 0,09 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1)

3.2.5 Kinetika 78

Návrh experimentu

Transesterifikácia oleja pri teplote 60°C s použitím 1% (vzťahnuté na hmotnosť repkového oleja) KOH ako katalyzátor, methanol v pomere 1:6. Rýchlosť miešania – 2000 ot/min, pri tejto rýchlosti pozorovaná reakčná rýchlosť nezávisí na otáčkach miešadla a meranie prebieha v kinetickej oblasti. Opačný spôsob dávkovania surovín, 2x dávkovanie oleja

Priebeh experimentu

Priebeh experimentu je podobný s priebehom experimentu kinetiky 76, kde bola postupne dávkovaný katalyzátor, v tomto prípade bude ale katalyzátor dávkovaný na začiatku reakcie v plnej dávke. Rozdiel bude v dávkovaní repkového oleja, ktorý bol rozdelený na 2 časti a dávkovaný postupne.

Navážený katalyzátor (20,5% roztok KOH v MeOH v množstve zodpovedajúcom návrhu experimentu) bol v sulfonizačnej banke so štyrmi tubusmi miešaný s naváženým methanolom (v pomere 1:6, predpočítané vzhľadom k oleju). Zmes bola pozvoľna zohrievaná pod spätným chladičom vo vodnej lázni (Thermo HAAKE P5) za stáleho miešania pomocou kovového miešadla Heidolph RZR 2020 s rýchlosťou 300 ot/min. Po dosiahnutí ustálenej teploty 60°C bola do reakčnej zmesi pridaná prvá dávka repkového oleja (69,49 g), následne boli zvýšené otáčky miešania na 2000 ot/min a v čase 22 minút bola pridaná druhá dávka oleja (69,60 g).

Vo zvolených časových intervaloch boli odoberané vzorky reakčnej zmesi pre analýzu pomocou plynovej chromatografie a titrácie.

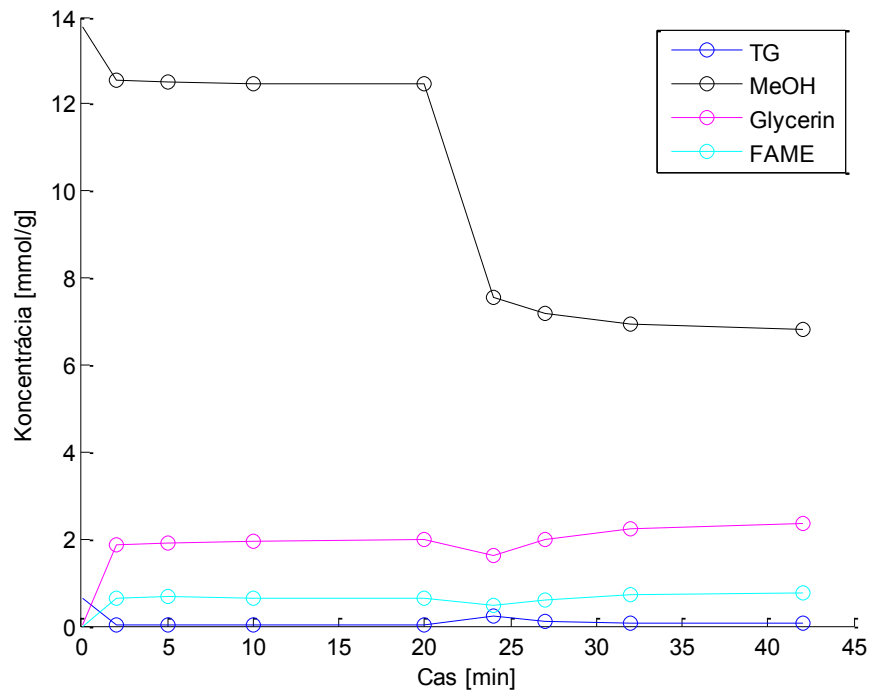
Z grafov na obr. 15 a 16 vidno, že na začiatku pri prvej dávke oleja prakticky všetok olej zreagoval, čo vidno na koncentráciách acylglycerolov, kvôli počiatočnej vysokej dávke katalyzátora a methanolu. Po druhej dávke oleja sa reakčná zmes správala už podľa predpokladov, teda podobne ako pri ostatných experimentoch, keďže bola podobná koncentrácia katalyzátora, methanolu a oleja.

Tabuľka 10: Výsledky analýzy titrácie – kinetika 78

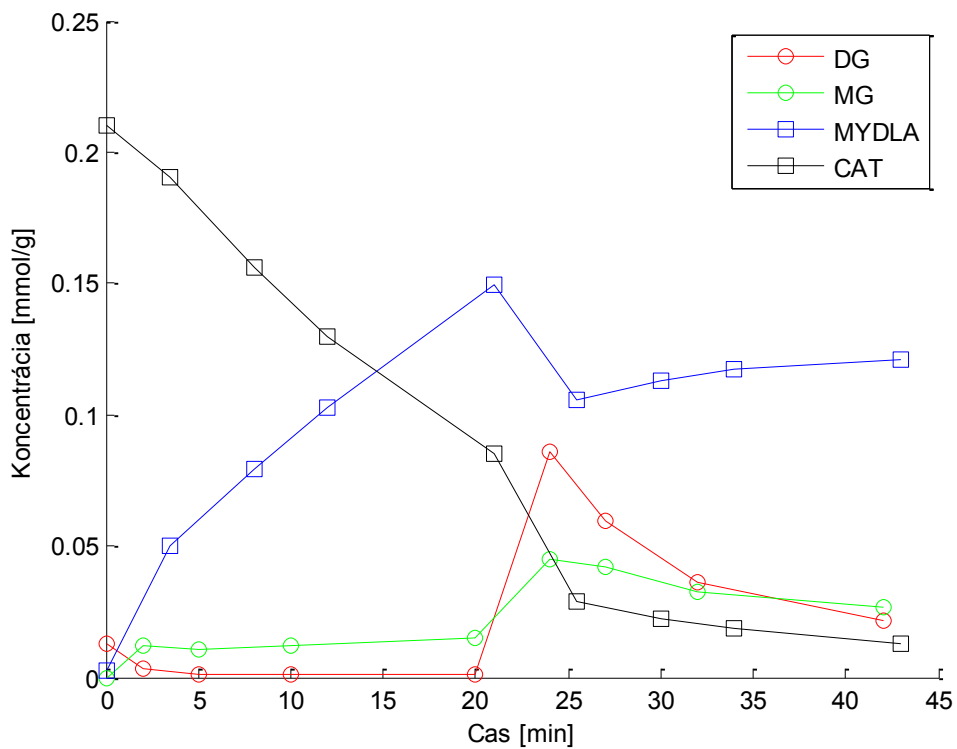
t [min]	Voľná báza [mmol/g]	Mydlá [mmol/g]	Celková báza [mmol/g]	Konverzia katalizátoru [%]
3,5	0,1904	0,0500	0,2404	20,8%
8	0,1564	0,0796	0,2360	33,7%
12	0,1297	0,1030	0,2327	44,3%
21	0,0853	0,1492	0,2344	63,6%
25,5	0,0290	0,1057	0,1347	78,5%
30	0,0221	0,1130	0,1351	83,6%
34	0,0185	0,1175	0,1360	86,4%
43	0,0128	0,1211	0,1339	90,4%

Tabuľka 11: Výsledky analýzy plynovej chromatografie - kinetika 78

t [min]	TG [mmol/g]	DG [mmol/g]	MG [mmol/g]	MeOH [mmol/g]	FAME [mmol/g]	Glycerin [mmol/g]	Celkový Glycerol [mmol/g]	Konverzia [%]
0	0,9152	0,0417	0,0000	14,4218	0,0000	0,0000	0,9569	0
2	0,0085	0,0035	0,0118	12,5656	1,8562	0,6529	0,6766	97,41
5	0,0000	0,0002	0,0104	12,5089	1,9129	0,6625	0,6731	99,29
10	0,0000	0,0002	0,0120	12,4661	1,9557	0,6414	0,6536	99,20
20	0,0000	0,0002	0,0150	12,4531	1,9687	0,6395	0,6547	99,01
24	0,2198	0,0856	0,0451	7,5456	1,6182	0,4725	0,8230	63,34
27	0,0995	0,0593	0,0423	7,1665	1,9973	0,6073	0,8084	80,07
32	0,0680	0,0363	0,0327	6,9381	2,2257	0,7075	0,8445	86,91
42	0,0480	0,0216	0,0265	6,8176	2,3462	0,7526	0,8487	91,00

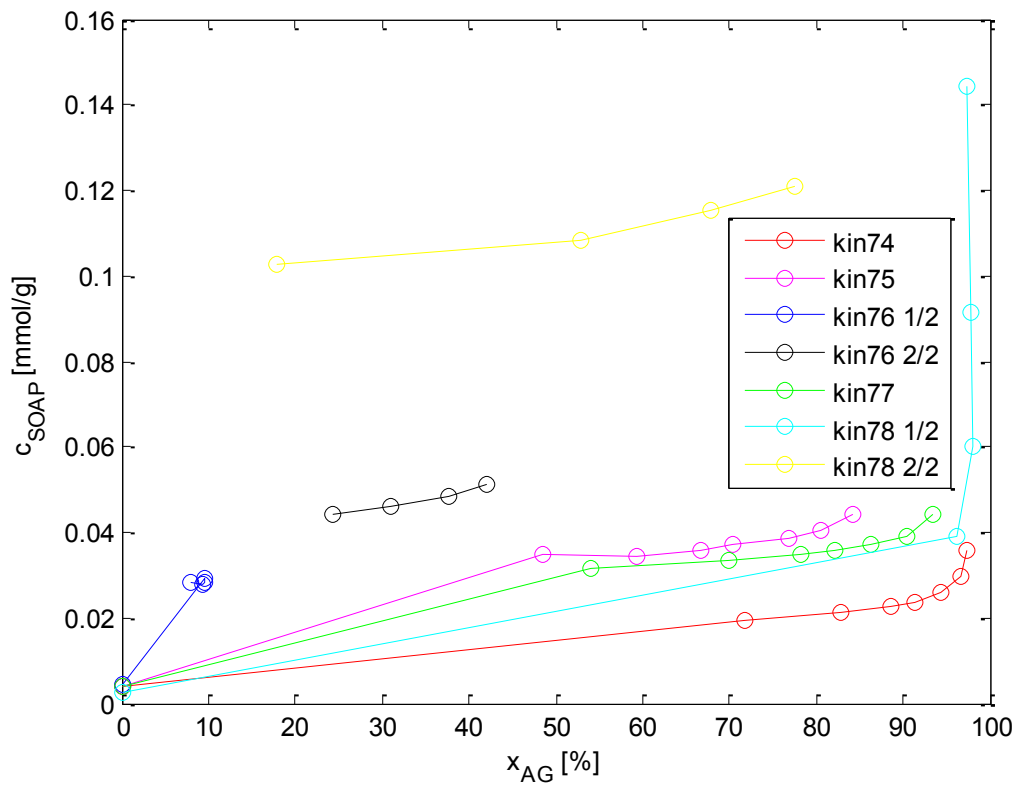


Obrázok 15: Priebeh experimentu (kinetika 78) - TG, MeOH, G, FAME (60 °C, 0,13 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1) v čase 22 min. prídavok oleja



Obrázok 16: Priebeh experimentu (kinetika 78) - DG, MG, Mydlá, CAT (60 °C, 0,13 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1) v čase 22 min. prídavok oleja

3.3 Zhrnutie experimentov



Obrázok 17: Graf zobrazujúci vývoj koncentrácie mydiel ku konverzii AG

Z grafu vidno, ako sa kinetické experimenty 76 a 78 veľmi líšia od zvyšných troch experimentov z dôvodu rozdielneho postupu dávkovania katalyzátoru a oleja.

Z tohto dôvodu bolo pri modelovaní testované modely najskôr na dáta z kinetík 74 75 a 77, keďže ide o podobné experimenty, kde šlo iba o rozdielne teploty a počiatočné dávky katalyzátoru. Následne boli získané modely spresnené zvyšnými dátami.

4 MATEMATICKÉ MODELOVANIE KINETIKY METHANOLÝZY

Hlavnou úlohou bolo navrhnuť model, ktorý by čo najlepšie popísal študovaný reakčný systém methanolýzy tukov a olejov spolu s nežiadúcou bočnou reakciou, hydrolýzou. Vychádzalo sa z modelu, ktorý bol navrhnutý štúdiou methanolýzy a hydrolýzy triglyceridov katalyzovaných TMAH [15]. Použité modely zahŕňajú popis transesterifikácie uvedený v kapitole 1.2.1 a vychádzajú z poznatkov chemickej kinetiky (viď. Kapitola 2).

Počas práce bola navrhnutá rada modelov (viac ako 20 modelov s rôznymi obmenami), prezentované budú len zaujímavé, ktoré poukazovali na dôležité zmeny.

Všetky modely sú optimalizované pomocou MATLAB-u a funkcie `fminsearch`, ktorá dokáže hľadať minimum v x -rozmernom priestore. Ako účelová funkcia bol zvolený súčet štvorcov relatívnych vážených odchýlok.

$$f_U = \sum_{i=1}^{i=n} w_i \left(\frac{c_{i,CAL} - c_{i,EXP}}{c_{i,EXP}} \right)^2$$

Optimalizácia konštánt teda trvala pri nastavení viacerých cyklov a opakovaní aj niekoľko hodín, pre vyhľadanie minima s ohľadom na zložitosť systému.

4.1 Model bez MG

Ide o pôvodný model methanolýzy, ktorý bol navrhnutý v článku o Methanolýze a hydrolýze triglyceridov vydaný vedúcim práce a tímom pracovníkov fakulty aplikovanej informatiky.[15]

Všetky reakcie sú nezvratné, teda jednosmerné. Zmydelňovanie FAME (methyl estery mastných kyselín) môže byť zanedbané. Zmydelňovanie acylglycerolov je popísané v rovniciach 3 a 4, rýchlosť oboch reakcií sa pokladá za rovnakú, preto používa rovnaké konštanty $k_{3,\infty}$ a E_{A3} . Pri tomto modeli bol ako katalyzátor používaný TMAH (Tetramethylamonium hydroxid), takže MG (Monoglyceridy) sú zanedbané, takže sa berie, že sa DG premieňajú priamo na Glycerín (Glycerol). [15]

$$r_1 = -k_{1,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A1}}{RT}\right) c_{CAT}^n c_{TG}^2 c_{MeOH} \quad (1)$$

$$r_2 = -k_{2,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A2}}{RT}\right) c_{CAT}^n c_{DG}^2 c_{MeOH} \quad (2)$$

$$r_3 = -k_{3,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A3}}{RT}\right) c_{CAT}^m c_{TG}^2 \quad (3)$$

$$r_4 = -k_{3,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A3}}{RT}\right) c_{CAT}^m c_{DG}^2 \quad (4)$$

$$\frac{dc_{TG}}{d\tau} = r_1 + r_3 \quad (5)$$

$$\frac{dc_{DG}}{d\tau} = -r_1 + r_2 - r_3 + r_4 \quad (6)$$

$$\frac{dc_{MeOH}}{d\tau} = r_1 + 2r_2 \quad (7)$$

$$\frac{dc_{FAME}}{d\tau} = -r_1 - 2r_2 \quad (8)$$

$$\frac{dc_G}{d\tau} = -r_2 - r_4 \quad (9)$$

$$\frac{dc_{SOAP}}{d\tau} = -r_3 - 2r_4 \quad (10)$$

$$\frac{dc_{CAT}}{d\tau} = r_3 + 2r_4 \quad (11)$$

Zápis modelu v MATLAB-e :

```
function dy = hydroMeOHlyzabezMG12f1(t, y, p, konst)
```

```
T = konst(1) + 273.15; % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]
R = 8.314; % univerzalna plynova konstanta [J/(K*mol)]
```

```
dy = zeros(7,1);
```

```
r1 = - p(1,1) * (y(7) ^ p(4,1)) * exp(-p(1,2)/R/T) * y(1) * y(1) * y(3); % TG -> DG
r2 = - p(2,1) * (y(7) ^ p(4,1)) * exp(-p(2,2)/R/T) * y(2) * y(2) * y(3); % DG -> G
r3 = - p(3,1) * (y(7) ^ p(4,2)) * exp(-p(3,2)/R/T) * y(1) * y(1); % zmydelnenie TG
r4 = - p(3,1) * (y(7) ^ p(4,2)) * exp(-p(3,2)/R/T) * y(2) * y(2); % zmydelnenie DG
```

```
dy(1) = r1 + r3;
dy(2) = - r1 + r2 - r3 + r4;
dy(3) = r1 + 2*r2;
dy(4) = - r1 - 2*r2;
dy(5) = - r2 - r4;
dy(6) = - r3 - 2*r4;
dy(7) = r3 + 2*r4;
```

Výsledky optimalizácie modelu na dáta kinetík 74 75 a 77 :

Výsledný odhad konštánt modelu

$k_{1,\infty}$	8.52761e+11	E_{A1}	62735.6
$k_{2,\infty}$	2.14827e+13	E_{A2}	69333.2
$k_{3,\infty}$	2.16755e+09	E_{A3}	55779
n	1.68234	m	1.40399

ODCHÝLKY MODELU A DÁT

*Suma štvorcov absolútnych rezíduí: 0.81842

*Suma štvorcov relatívnych rezíduí: 5.4006

*Priemerná odchýlka jedného exp. bodu: **13.0172 %**

*Prehľad celkových relatívnych rezíduí jednotlivých experimentu

i	Suma relatív. odchýlok	Počet exp. bodu	Priemerná odchýlka kin. experimentu
1	592.091	51	11.6096
2	638.909	51	12.5276
3	760.624	51	14.9142

Výsledky optimalizácie modelu na dáta všetkých kinetík :

Výsledný odhad konštánt modelu

$k_{1,\infty}$	2.31066e+12	E_{A1}	52061.8
$k_{2,\infty}$	4.37376e+11	E_{A2}	43761.2
$k_{3,\infty}$	3.16705e+15	E_{A3}	79349.6
n	1.692	m	1.53205

ODCHÝLKY MODELU A DAT

*Suma štvorcov absolútnych rezíduí: 13.8197+8.77339e-05i

*Suma štvorcov relatívnych rezíduí: 88.0841+1.87202i

*Priemerná odchýlka jedného exp. bodu: **42.2517 %**

*Prehľad celkových relatívnych rezíduí jednotlivých experimentu

i	Suma relativ. odchýlok	Počet exp. bodu	Priemerná odchýlka kin. experimentu
1	1604.25	51	31.4559
2	2314.45	51	45.3813
3	858.549	28	30.6625
4	1071.83	28	38.2797
5	1411.63	28	50.4153
6	1600.67	28	57.1666
7	2335.33	51	45.7908

Ako vidno z výsledkov optimalizácie, nebolo problém model priblížiť k dátam kinetiky 74 a 77, keďže bola dosiahnutá priemerná odchýlka len cca. 13%, čo zodpovedá očakávanej presnosti merania použitej experimentálnej metódy [15]. Na rozdiel od prípadu optimalizácie na zvyšné dáta, kde vyšla odchýlka viac ako 40%. Z tohto dôvodu bolo testovania v rovnici zmydelnenia (4) použité samostatné konštanty aktivačnej energie a predexponenciálneho (frekvenčného) faktora. Ani to žiaľ pri optimalizácii nepomohlo, iba pridalo na zložitosť optimalizácie, keďže bolo treba hľadať ďalšie 2 konštanty. Výsledky vyšli pomerne rovnaké.

Po uvážení a testovaní na viacerých modeloch bola prvá časť dát kinetiky 78 z optimalizácie odobraná, pre získanie lepších výsledkov. Tu treba zdôrazniť, že použitý matematický model predpokladá homogénny reakčný systém a v literatúre používané matematické modely boli v drvivej väčšine prípadov validované na experimentálnych dátach získaných pri konštantnom pomere methanolu k acylglycerolom. Experimentálne podmienky použité v tejto práci variovali ako aj spomenutý pomer methanolu k acylglycerolom a to vo veľkom rozsahu. Táto skutočnosť značne zvyšuje nároky na správnosť a rozsah platnosti testovaného matematického modelu.

4.2 Model s MG so spätnou reakciou acylglycerolov

S ohľadom na pomerne vysoké koncentrácie monoglycerudov v študovaných reakčných systémoch som došiel k záveru, že Monoglyceridy môžu značne ovplyvniť optimalizáciu a popis samotnej reakcie, keďže v tomto prípade nebol použitý ako katalyzátor TMAH, ale KOH. Do modelu bola taktiež pridaná možnosť spätnej reakcie acylglycerolov (12 – 14).

Skutočnosť, že monoglyceridy boli zanedbávané bola viditeľná aj z porovnávania látkových bilancií zloženia reakčných zmesí v jednotlivých časoch.

$$r_1 = -k_{1,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A1}}{RT}\right) c_{CAT}^n c_{TG}^2 c_{MeOH} + k_{2,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A2}}{RT}\right) c_{CAT}^n c_{DG}^2 c_{FAME} \quad (12)$$

$$r_2 = -k_{3,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A3}}{RT}\right) c_{CAT}^n c_{DG}^2 c_{MeOH} + k_{4,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A4}}{RT}\right) c_{CAT}^n c_{MG}^2 c_{FAME} \quad (13)$$

$$r_3 = -k_{5,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A5}}{RT}\right) c_{CAT}^n c_{MG}^2 c_{MeOH} + k_{6,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A6}}{RT}\right) c_{CAT}^n c_G^2 c_{FAME} \quad (14)$$

$$r_4 = -k_{7,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A7}}{RT}\right) c_{CAT}^m c_{TG}^2 \quad (15)$$

$$r_5 = -k_{7,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A7}}{RT}\right) c_{CAT}^m c_{DG}^2 \quad (16)$$

$$r_6 = -k_{7,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A7}}{RT}\right) c_{CAT}^m c_{MG}^2 \quad (17)$$

$$\frac{dc_{TG}}{d\tau} = r_1 + r_4 \quad (18)$$

$$\frac{dc_{DG}}{d\tau} = -r_1 + r_2 - r_4 + r_5 \quad (19)$$

$$\frac{dc_{MG}}{d\tau} = -r_2 + r_3 - r_5 + r_6 \quad (20)$$

$$\frac{dc_{MeOH}}{d\tau} = r_1 + r_2 + r_3 \quad (21)$$

$$\frac{dc_{FAME}}{d\tau} = -r_1 - r_2 - r_3 \quad (22)$$

$$\frac{dc_G}{d\tau} = -r_3 - r_6 \quad (23)$$

$$\frac{dc_{SOAP}}{d\tau} = -r_4 - r_5 - r_6 \quad (24)$$

$$\frac{dc_{CAT}}{d\tau} = r_4 + r_5 + r_6 \quad (25)$$

Zápis modelu v MATLAB-e :

```
function dy = hydroMeOHlyza(t,y,p,konst)
T = konst(1)+273.15; % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]
R = 8.314; % univerzalna plynova konstanta [J/(K*mol)]
dy = zeros(8,1);

%% TG <-> DG
% k1 EA1 CAT n TG MeOH
r1 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(1)^2 * y(4) + ...
+ p(2,1) * exp(-p(2,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(2)^2 * y(5);
% k2 EA2 CAT n DG FAME
```



```

%%%          DG <-> MG
%          k3          EA3          CAT          n          DG          MeOH
r2 = - p(3,1) * exp(-p(3,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(2)^2 * y(4) + ...
      + p(4,1) * exp(-p(4,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(3)^2 * y(5);
%          k4          EA4          CAT          n          MG          FAME

%%%          MG <-> G
%          k5          EA5          CAT          n          MG          MeOH
r3 = - p(5,1) * exp(-p(5,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(3)^2 * y(4) + ...
      + p(6,1) * exp(-p(6,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(6)^2 * y(5);
%          k6          EA6          CAT          n          G          FAME

%%%          zmydelnenie TG
%          k7          EA7          CAT          m          TG
r4 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)/R/T) * (y(8)^p(8,2)) * y(1)^2;

%%%          zmydelnenie DG
%          k7          EA7          CAT          m          DG
r5 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)/R/T) * (y(8)^p(8,2)) * y(2)^2;

%%%          zmydelnenie MG
%          k7          EA7          CAT          m          MG
r6 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)/R/T) * (y(8)^p(8,2)) * y(3)^2;

dy(1) = r1 + r4;          % TG
dy(2) = - r1 + r2 - r4 + r5; % DG
dy(3) = - r2 + r3 - r5 + r6; % MG
dy(4) = r1 + r2 + r3; % MeOH
dy(5) = - r1 - r2 - r3; % FAME
dy(6) = - r3 - r6; % G
dy(7) = - r4 - r5 - r6; % SOAP
dy(8) = r4 + r5 + r6; % CAT
    
```

Výsledky optimalizácie modelu na dáta kinetík 74 75 a 77 :

Výsledný odhad konštant modelu

$k_{1,\infty}$	4.10464e+12	E_{A1}	61451.6
$k_{2,\infty}$	3.17319e+11	E_{A2}	53791
$k_{3,\infty}$	2.10011e+16	E_{A3}	57108
$k_{4,\infty}$	4.77333e+12	E_{A4}	31550.5
$k_{5,\infty}$	3.90718e+11	E_{A5}	54068.8
$k_{6,\infty}$	1.31207e+14	E_{A6}	529453
$k_{7,\infty}$	1.14775e+11	E_{A7}	63143.8
n	1.98012	m	1.63359

ODCHÝLKY MODELU A DÁT

*Suma štvorcov absolútnych rezíduí: 0.65706

*Suma štvorcov relatívnych rezíduí: 6.3375

*Priemerná odchýlka jedného exp. bodu: **12.3918 %**

*Prehľad celkových relatívnych rezíduí jednotlivých experimentu

i	Suma relativ. odchýlok	Počet exp. bodu	Priemerná odchýlka kin. experimentu
1	529.222	58	9.12451
2	574.18	58	9.89965
3	1052.78	58	18.1513

Výsledky optimalizácie modelu na dáta všetkých kinetík :

Výsledný odhad konštant modelu

$k_{1,\infty}$	4.23277e+12	E_{A1}	63095.4
$k_{2,\infty}$	3.14761e+11	E_{A2}	54533.6
$k_{3,\infty}$	4.83786e+15	E_{A3}	69603.1
$k_{4,\infty}$	1.39607e+12	E_{A4}	35645.4
$k_{5,\infty}$	2.67653e+11	E_{A5}	46866.8
$k_{6,\infty}$	3.49985e+14	E_{A6}	377329
$k_{7,\infty}$	1.51325e+11	E_{A7}	70404.2
n	1.70003	m	0.873624

* ODCHÝLKY MODELU A DÁT *

*Suma štvorcov absolútnych rezíduí: 4.728-2.619e-05i

*Suma štvorcov relatívnych rezíduí: 58.3898-7.67031e-05i

*Priemerná odchýlka jedného exp. bodu: **29.6674 %**

*Prehľad celkových relatívnych rezíduí jednotlivých experimentu

i	Suma relativ. odchýlok	Počet exp. bodu	Priemerná odchýlka kin. experimentu
1	1254.4	58	21.6275
2	1463.67	58	25.2357
3	821.742	32	25.6794
4	1345.19	32	42.0372
5	1916.77	32	59.8989
6	1208.44	58	20.8352

Po pridaní spätnej reakcie je vidno mierne zlepšenie optimalizácie modelu pri niektorých dátach. Z toho dôvodu som sa rozhodol skúsiť model s MG bez spätnej reakcie acylglycerolov, aby som zistil, ako veľmi to model ovplyvňuje.

4.3 Model s MG bez spätnej reakcie acylglycerolov

Ide o rovnaký model ako v predošlom prípade zmena nastáva len v rovniciach methanolýzy, ostatné rovnice zostávajú bez zmeny.

$$r_1 = -k_{1,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A1}}{RT}\right) C_{CAT}^n C_{TG}^2 C_{MeOH} \quad (26)$$

$$r_2 = -k_{2,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A2}}{RT}\right) C_{CAT}^n C_{DG}^2 C_{MeOH} \quad (27)$$

$$r_3 = -k_{3,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A3}}{RT}\right) C_{CAT}^n C_{MG}^2 C_{MeOH} \quad (28)$$

Výsledky optimalizácie modelu na dáta kinetík 74 75 a 77 :

Výsledný odhad konštánt modelu

$k_{1,\infty}$	4.09103e+09	E_{A1}	48463.7
$k_{2,\infty}$	1.34378e+10	E_{A2}	49479.8
$k_{3,\infty}$	2.68641e+15	E_{A3}	80396
$k_{4,\infty}$	2.08897e+10	E_{A4}	68662.7
$k_{5,\infty}$	5.71025e+12	E_{A5}	83895.4
$k_{6,\infty}$	7.83999e+11	E_{A6}	66391.7
n	1.71439	m	1.33513

ODCHÝLKY MODELU A DÁT

*Suma štvorcov absolútnych rezíduí: 0.89913

*Suma štvorcov relatívnych rezíduí: 6.977

*Priemerná odchýlka jedného exp. bodu: **13.2654 %**

*Prehľad celkových relatívnych rezíduí jednotlivých experimentu

i	Suma relativ. odchýlok	Počet exp. bodu	Priemerná odchýlka kin. experimentu
1	705.07	58	12.1564
2	658.741	58	11.3576
3	944.365	58	16.2821

Výsledky optimalizácie modelu na dáta všetkých kinetík :

Výsledný odhad konštánt modelu

$k_{1,\infty}$	2.68649e+12	E_{A1}	71847.1
$k_{2,\infty}$	1.12132e+12	E_{A2}	66723
$k_{3,\infty}$	3.77883e+15	E_{A3}	87358.4
$k_{4,\infty}$	2.43154e+11	E_{A4}	72532.6
$k_{5,\infty}$	3.49266e+11	E_{A5}	72694.2
$k_{6,\infty}$	4.30671e+11	E_{A6}	74680.5
n	0.934948	m	0.844748

ODCHYLKY MODELU A DAT

*Suma štvorcov absolútnych rezíduí: 4.5702+7.6404e-06i

*Suma štvorcov relatívnych rezíduí: 45.2418+0.0250456i

*Priemerná odchýlka jedného exp. bodu: **28.0014 %**

*Prehľad celkových relatívnych rezíduí jednotlivých experimentu

i	Suma relativ. odchýlok	Počet exp. bodu	Priemerná odchýlka kin. experimentu
1	1273.37	58	21.9546
2	1149.34	58	19.8163
3	1345.52	32	42.0476
4	1021.79	32	31.9308
5	1473.6	32	46.0499
6	1296.77	58	22.3582

Na tomto modeli je vidno zaujímavú súvislosť medzi tým, keď nie je zahrnutá spätná reakcia, na „krajších“ dáta (tj. kinetika 74 75 a 77) je optimalizácia o niečo horšia, avšak pri optimalizácii na všetky namerané experimentálne dáta je model presnejší. V literatúre sa pritom prakticky vždy predpokladá, že za študovaných podmienok je transesterifikácia vratná reakcia. Uvedené výsledky matematického modelovania však podporujú tézu, že reakcia je pri podmienkach použitých v experimentoch nevratnou reakciou, resp. že vratnosť reakcií môžeme zanedbať. Uvedené zjednodušenie v prezentovanom prípade teda prekva-pivo prispelo k znateľnému zvýšeniu zhody dát s modelom.

4.4 Model s MG – reparametrizácia Arrheniovej rovnice

Podľa článku od pána Schwaaba [17] som reparametrizoval použitú Arrheniovu rovnicu, kde bolo potrebné zadať referenčnú teplotu, ktorá bola zvolená 50°C, keďže reakcia metanolýzy najlepšie prebieha a bola študovaná pri teplote 40-60°C.

V modeli je taktiež odobraná spätná reakcia acylglycerolov, keďže podľa vyššie uvedených optimalizácií je potom model ľahšie prispôsobiteľný („nafirvateľný“). Taktiež boli zavedené špeciálne konštanty pre zmydelnenie jednotlivých acylglycerolov.

$$r_1 = -k_{1,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A1}}{RTT_{ref}}(T - T_{ref})\right) c_{CAT}^n c_{TG}^2 c_{MeOH} \quad (29)$$

$$r_2 = -k_{3,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A3}}{RTT_{ref}}(T - T_{ref})\right) c_{CAT}^n c_{DG}^2 c_{MeOH} \quad (30)$$

$$r_3 = -k_{5,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A5}}{RTT_{ref}}(T - T_{ref})\right) c_{CAT}^n c_{MG}^2 c_{MeOH} \quad (31)$$

$$r_4 = -k_{7,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A7}}{RTT_{ref}}(T - T_{ref})\right) c_{CAT}^m c_{TG}^2 \quad (32)$$

$$r_5 = -k_{7,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A7}}{RTT_{ref}}(T - T_{ref})\right) c_{CAT}^m c_{DG}^2 \quad (33)$$

$$r_6 = -k_{7,\infty} \exp\left(-\frac{E_{A7}}{RTT_{ref}}(T - T_{ref})\right) c_{CAT}^m c_{MG}^2 \quad (34)$$

Zápis modelu v MATLAB-e :

```
function dy = hydroMeOHlyza_nie_spatna_Arhenius(t,y,p,konst)
```

```
T      = konst(1)+273.15;    % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]
R      = 8.314;             % univerzalna plynova konstanta [J/(K*mol)]
Tref   = 50 + 273.15;
dy     = zeros(8,1);
```

```
%%%      TG  ->  DG
r1 = - p(1,1) * exp(p(1,2) * (T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(7,1)) * y(1)^2 *
y(4);
```

```
%%%      DG  ->  MG
r2 = - p(2,1) * exp(p(2,2) * (T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(7,1)) * y(2)^2 *
y(4);
```

```
%%%      MG  ->  G
r3 = - p(3,1) * exp(p(3,2) * (T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(7,1)) * y(3)^2 *
y(4);
```

```
%%%      zmydelnenie TG
r4 = - p(4,1) * exp(p(4,2) * (T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(7,2)) * y(1)^2;
```

```
%%%      zmydelnenie DG
r5 = - p(5,1) * exp(p(5,2) * (T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(7,2)) * y(2)^2;
```

```
%%%      zmydelnenie MG
r6 = - p(6,1) * exp(p(6,2) * (T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(7,2)) * y(3)^2;
```

```
dy(1) =  r1 + r4;           % TG
dy(2) = - r1 + r2 - r4 + r5; % DG
dy(3) = - r2 + r3 - r5 + r6; % MG
dy(4) =  r1 + r2 + r3;     % MeOH
dy(5) = - r1 - r2 - r3;   % FAME
dy(6) = - r3 - r6;       % G
dy(7) = - r4 - r5 - r6;  % SOAP
dy(8) =  r4 + r5 + r6;   % CAT
```

Výsledky optimalizácie modelu na dáta kinetík 74 75 a 77 :

Výsledný odhad konštant modelu

$k_{1,\infty}$	22.0993	E_{A1}	38435
$k_{2,\infty}$	45.1422	E_{A2}	45878.9
$k_{3,\infty}$	89.0098	E_{A3}	40260.4
$k_{4,\infty}$	0.000813187	E_{A4}	149347
$k_{5,\infty}$	2.51639	E_{A5}	34135
$k_{6,\infty}$	0.317833	E_{A6}	121214
n	1.35181	m	0.969497

ODCHÝLKY MODELU A DAT

*Suma štvorcov absolútnych rezíduí: 1.3138

*Suma štvorcov relatívnych rezíduí: 6.2783

*Priemerná odchýlka jedného exp. bodu: **12.8934 %**

*Prehľad celkových relatívnych rezíduí jednotlivých experimentu

i	Suma relativ. odchýlok	Počet exp. bodu	Priemerná odchýlka kin. experimentu
1	788.619	58	13.5969
2	676.436	58	11.6627
3	778.392	58	13.4206

Výsledky optimalizácie modelu na dáta všetkých kinetík :

Výsledný odhad konštant modelu

$k_{1,\infty}$	6.20014	E_{A1}	41694.5
$k_{2,\infty}$	19.5276	E_{A2}	67892.2
$k_{3,\infty}$	28.0571	E_{A3}	52200.4
$k_{4,\infty}$	0.486986	E_{A4}	63108
$k_{5,\infty}$	0.643835	E_{A5}	43195.6
$k_{6,\infty}$	0.63714	E_{A6}	13455.3
n	0.888931	m	0.841787

ODCHÝLKY MODELU A DÁT

*Suma štvorcov absolútnych rezíduí: 3.5058-4.8953e-05i

*Suma štvorcov relatívnych rezíduí: 40.7763+0.0210262i

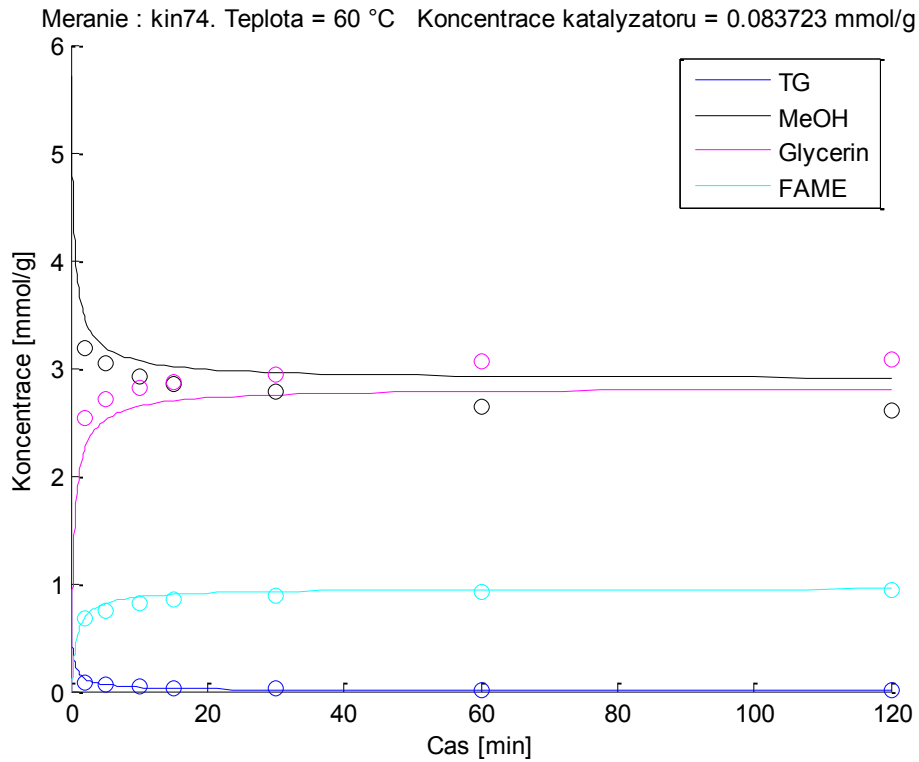
*Priemerná odchýlka jedného exp. bodu: **25.1899 %**

*Prehľad celkových relatívnych rezíduí jednotlivých experimentu

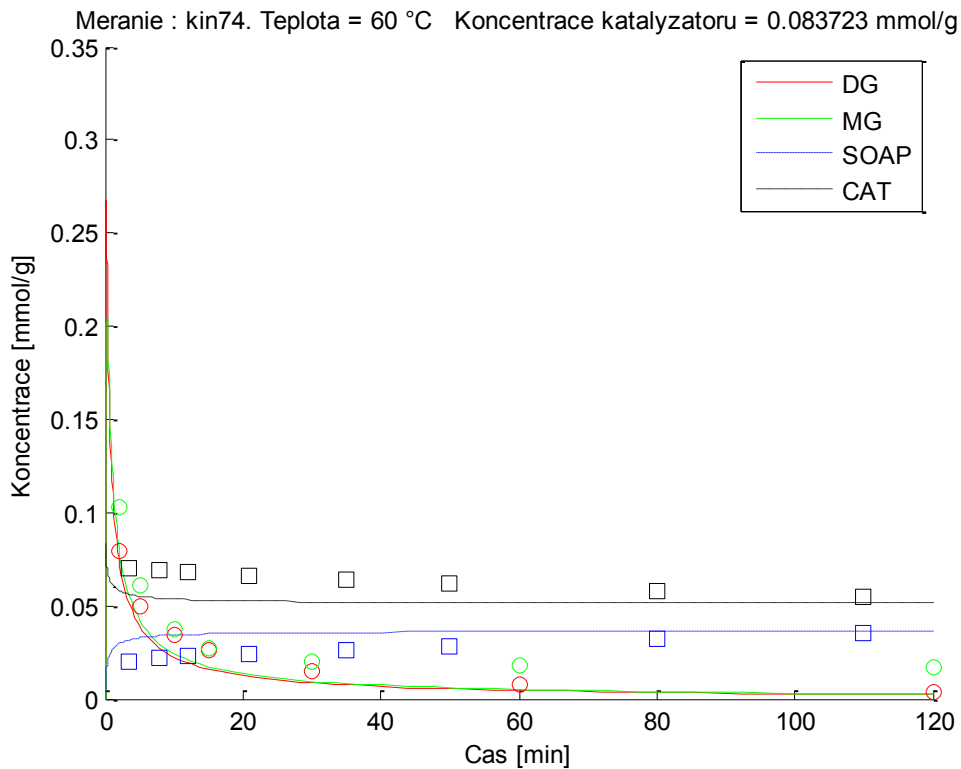
i	Suma relativ. odchýlok	Počet exp. bodu	Priemerná odchýlka kin. experimentu
1	1219.94	58	21.0335
2	755.516	58	13.0261
3	1317.24	32	41.1638
4	868.253	32	27.1329
5	1443.44	32	45.1075
6	1196.87	58	20.6357

Tento model vykazoval najnižšie odchýlky oproti zložitejším dátam, preto bol vybraný ako výsledný model.

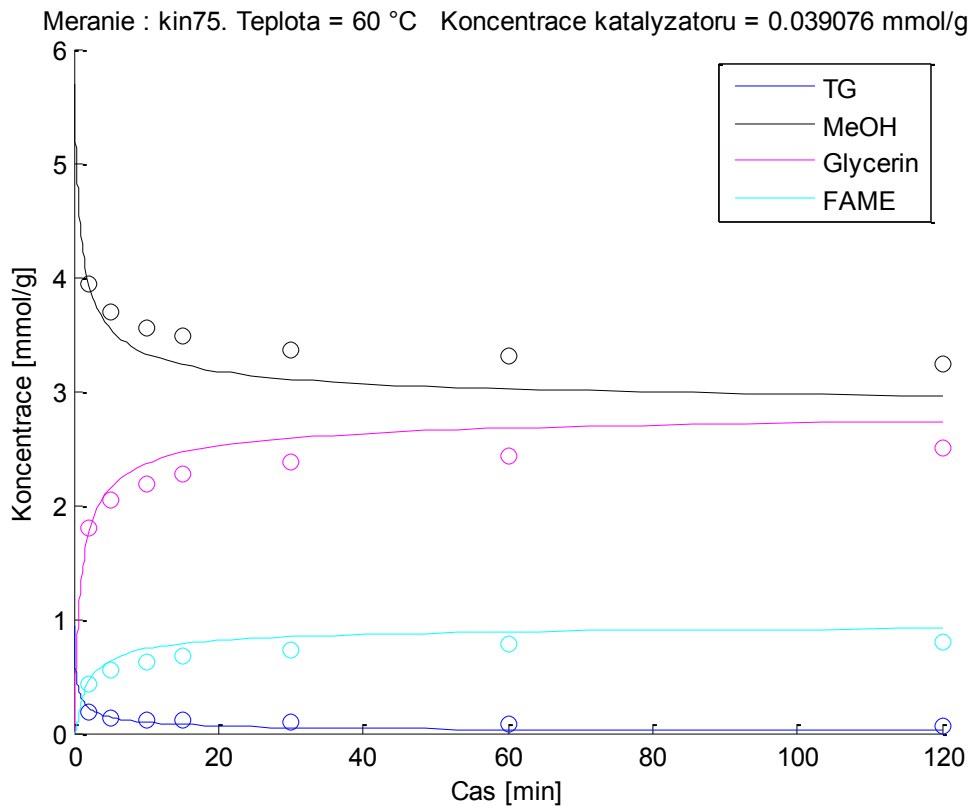
4.5 Porovnanie výsledného modelu s experimentálnymi dátami



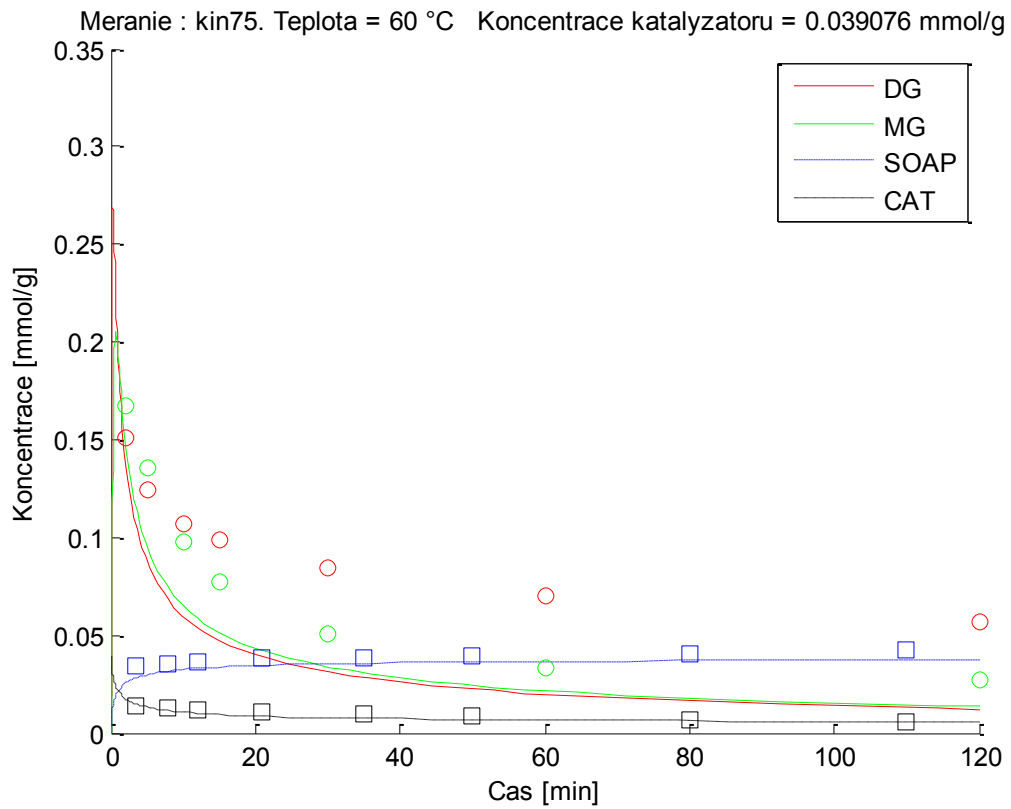
Obrázok 18: Priebeh reakcie - model + dáta kin74 (body) - TG, MeOG, G, FAME



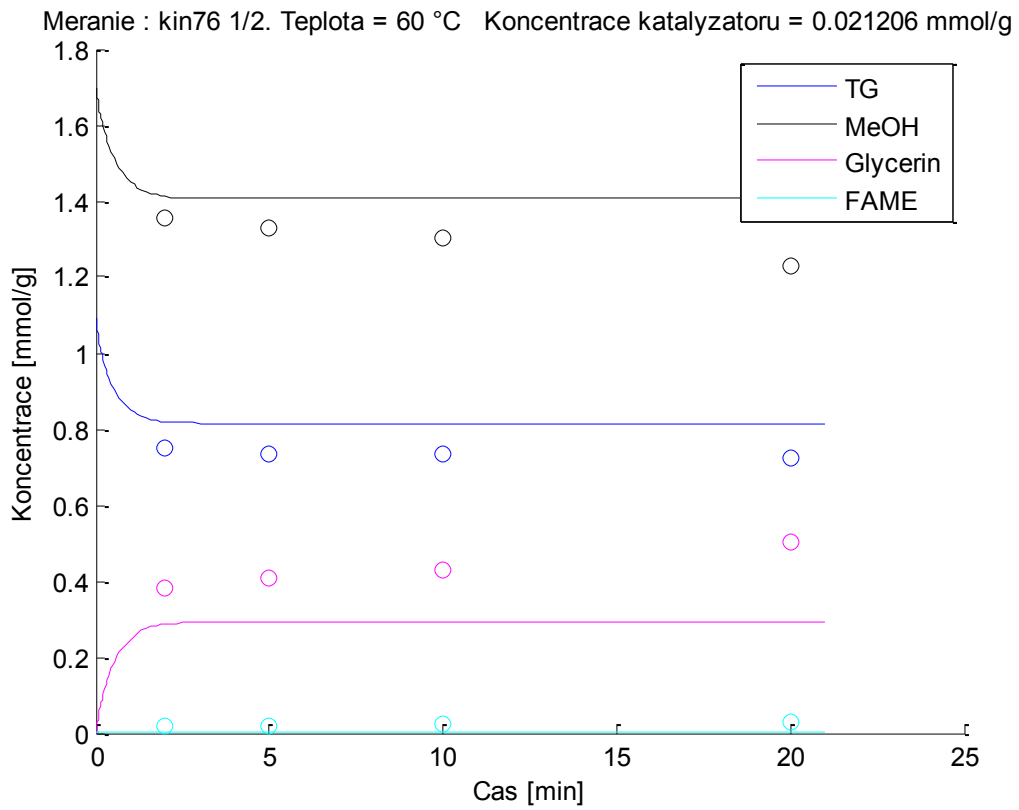
Obrázok 19: Priebeh reakcie - model + dáta kin74 (body) – DG, MG, SOAP, CAT



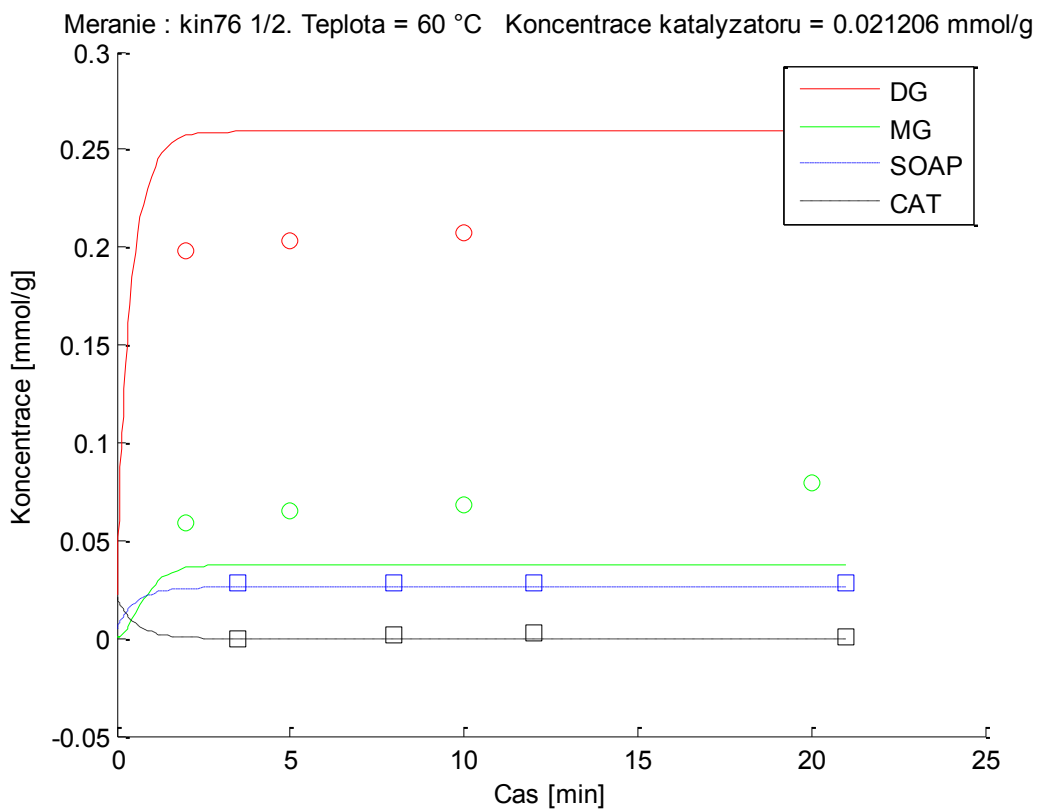
Obrázok 20: Priebeh reakcie - model + dáta kin75 (body) - TG, MeOG, G, FAME



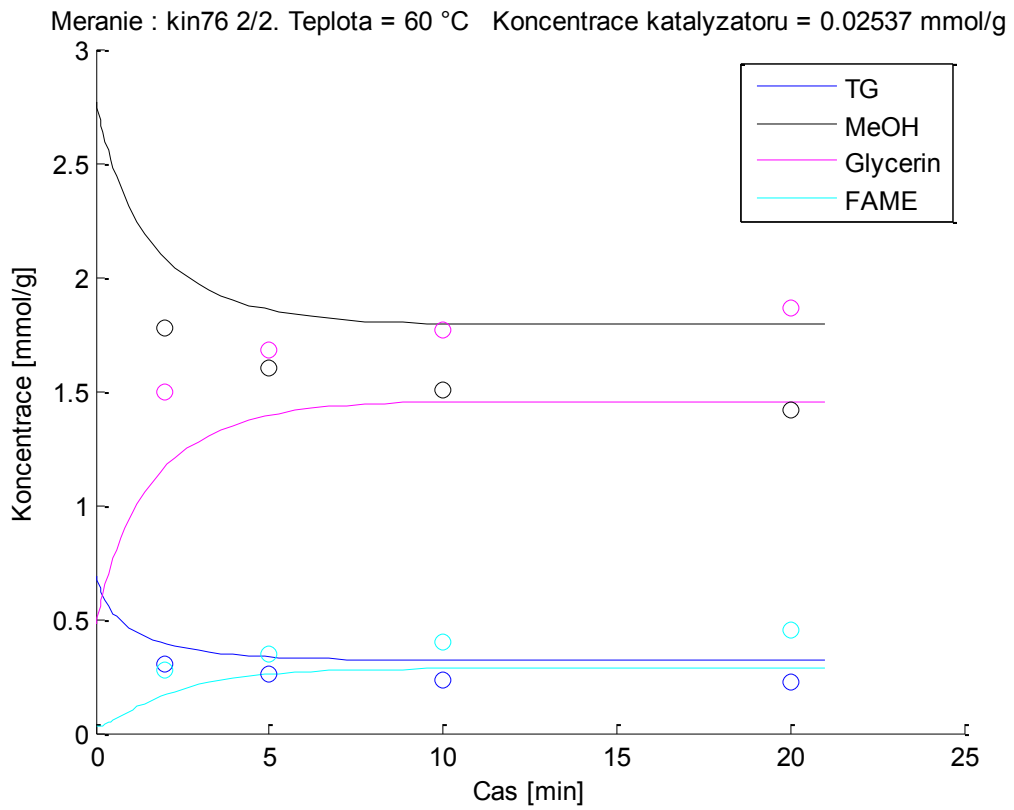
Obrázok 21: Priebeh reakcie - model + dáta kin75 (body) – DG, MG, SOAP, CAT



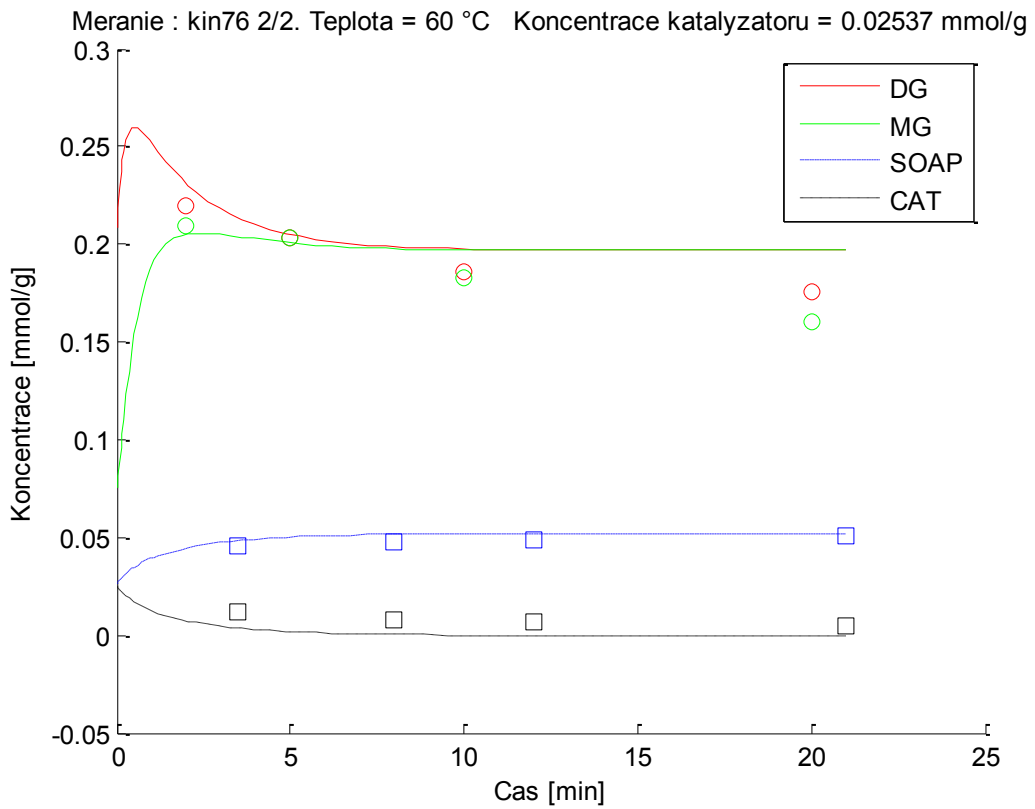
Obrázok 22: Priebeh reakcie - model + dáta kin76 1/2 (body) - TG, MeOG, G, FAME



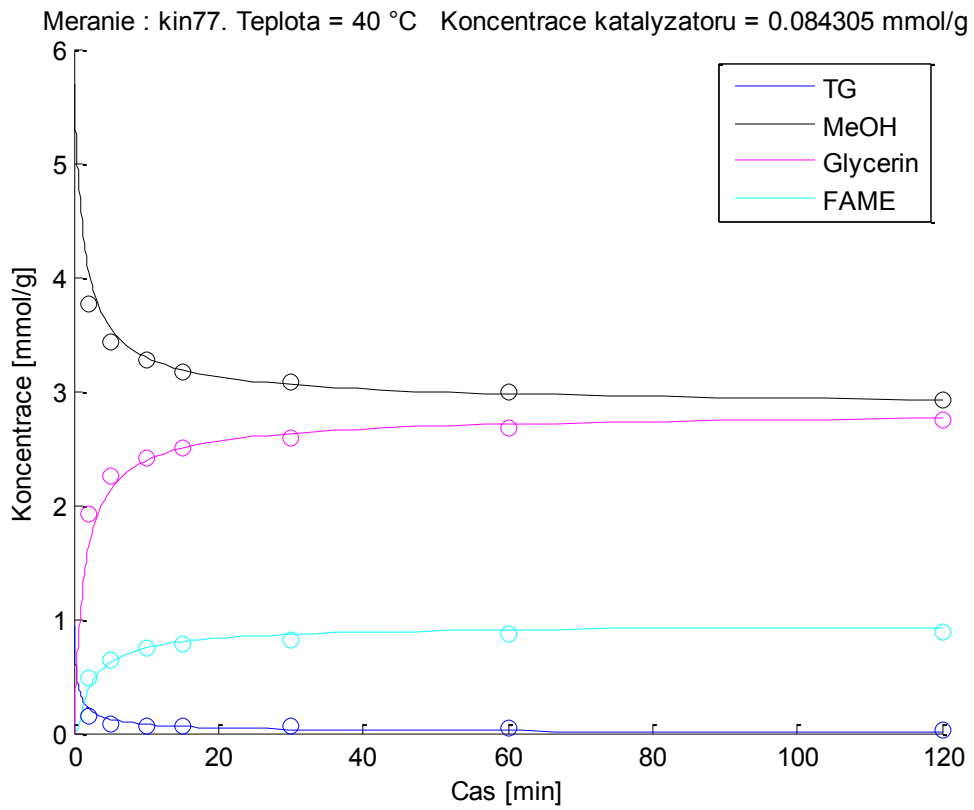
Obrázok 23: Priebeh reakcie - model + dáta kin76 1/2 (body) – DG, MG, SOAP, CAT



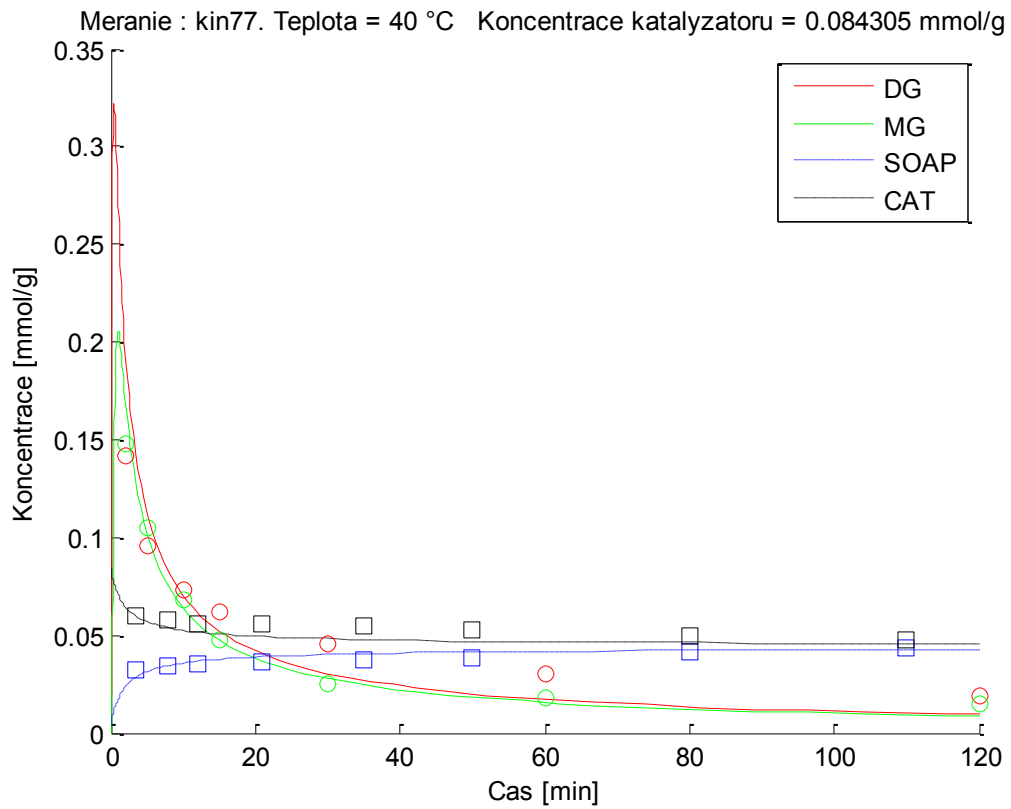
Obrázok 24: Priebeh reakcie - model + dáta kin76 2/2 (body) - TG, MeOG, G, FAME



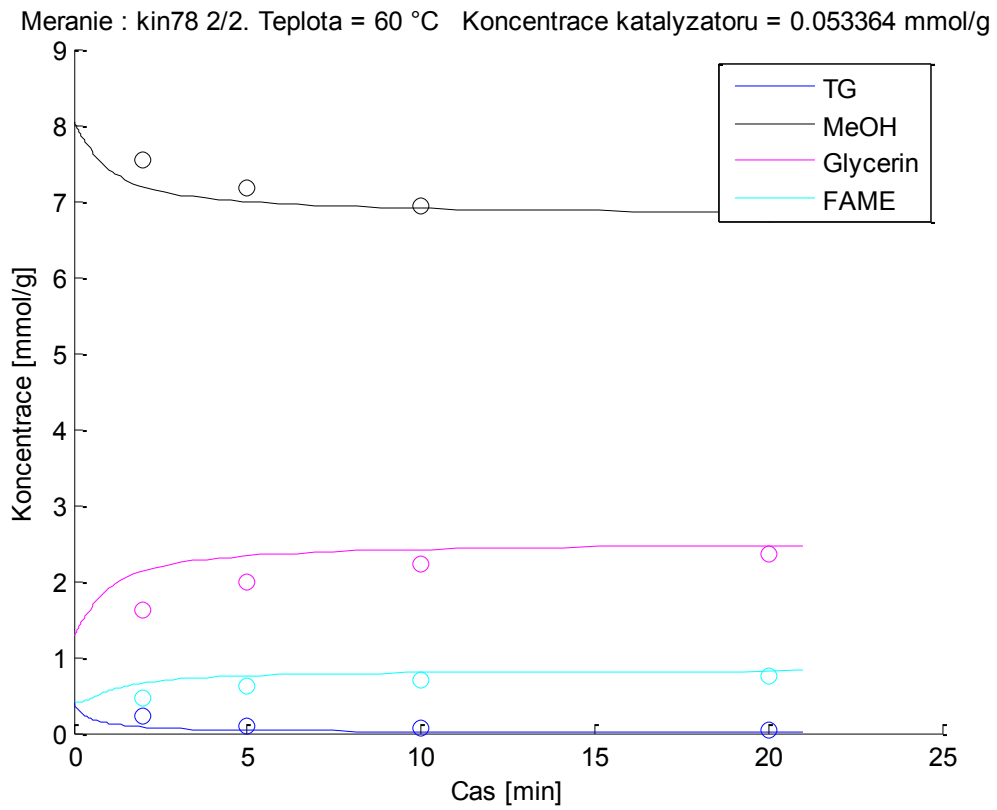
Obrázok 25: Priebeh reakcie - model + dáta kin76 2/2 (body) – DG, MG, SOAP, CAT



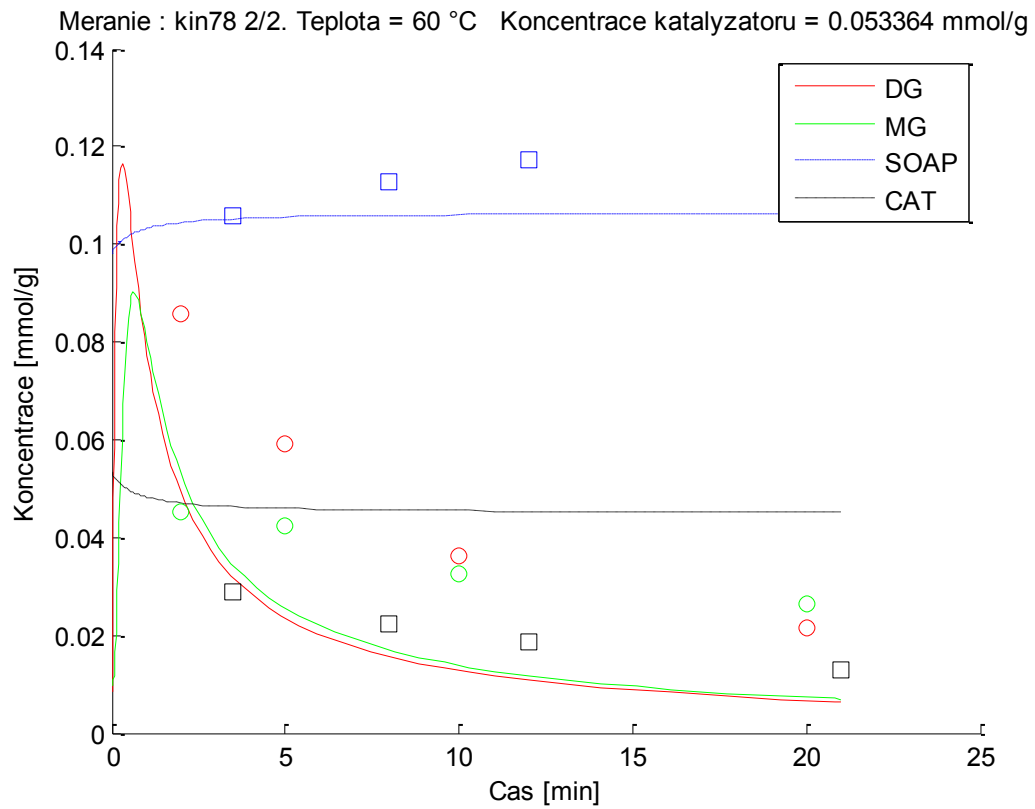
Obrázok 26: Priebeh reakcie - model + dáta kin77 (body) - TG, MeOG, G, FAME



Obrázok 27: Priebeh reakcie - model + dáta kin77 (body) – DG, MG, SOAP, CAT



Obrázok 28: Priebeh reakcie - model + dáta kin78 2/2 (body) - TG, MeOG, G, FAME



Obrázok 29: Priebeh reakcie - model + dáta kin78 2/2 (body) – DG, MG, SOAP, CAT

5 ZHODNOTENIE A NÁVRH OPTIMALIZÁCIE REAKČNÝCH PODMIENOK

Po zhodnotení všetkých testovaných modelov vyšiel najlepší, teda s najmenšou odchýlkou, pre širší záber dát (rôzne počiatkové zloženie reakčnej zmesi) model s MG a reparametrizáciou Arrheniovej rovnice, ktorý mal odchýlku cca. 25% na širší záber dát a len cca. 13% na dáta, ktoré boli vyhodnotené ako najpodobnejšie, tým pádom najlepší pre optimalizáciu.

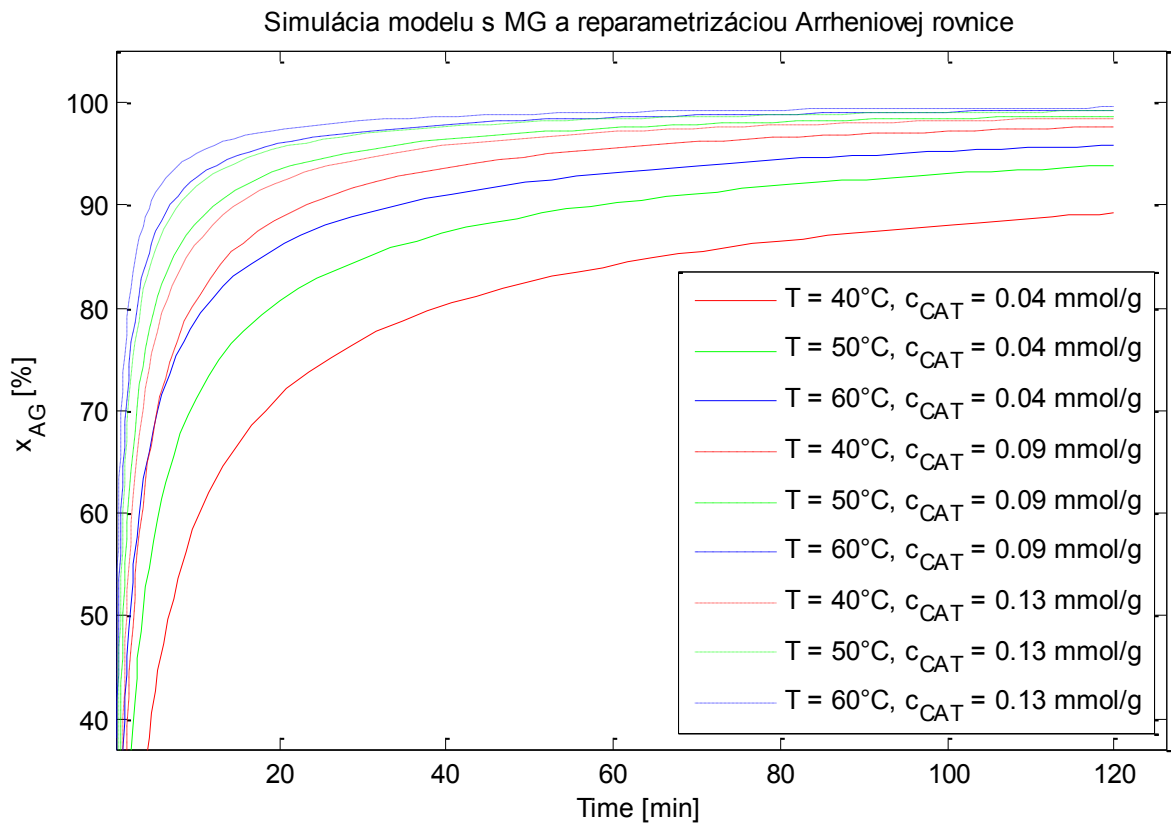
Pre zistenie optimálnych reakčných podmienok som zvolil metódu simulácie reakcii pri rôznych počiatkových podmienkach a teplotách. Ako porovnávací artikel bola zvolená konverzia Acylglycerolov

$$x_{AG}(\tau) = 1 - \frac{c_{TG}(\tau) + c_{DG}(\tau) + c_{MG}(\tau)}{c_{TG}(0) + c_{DG}(0) + c_{MG}(0)}$$

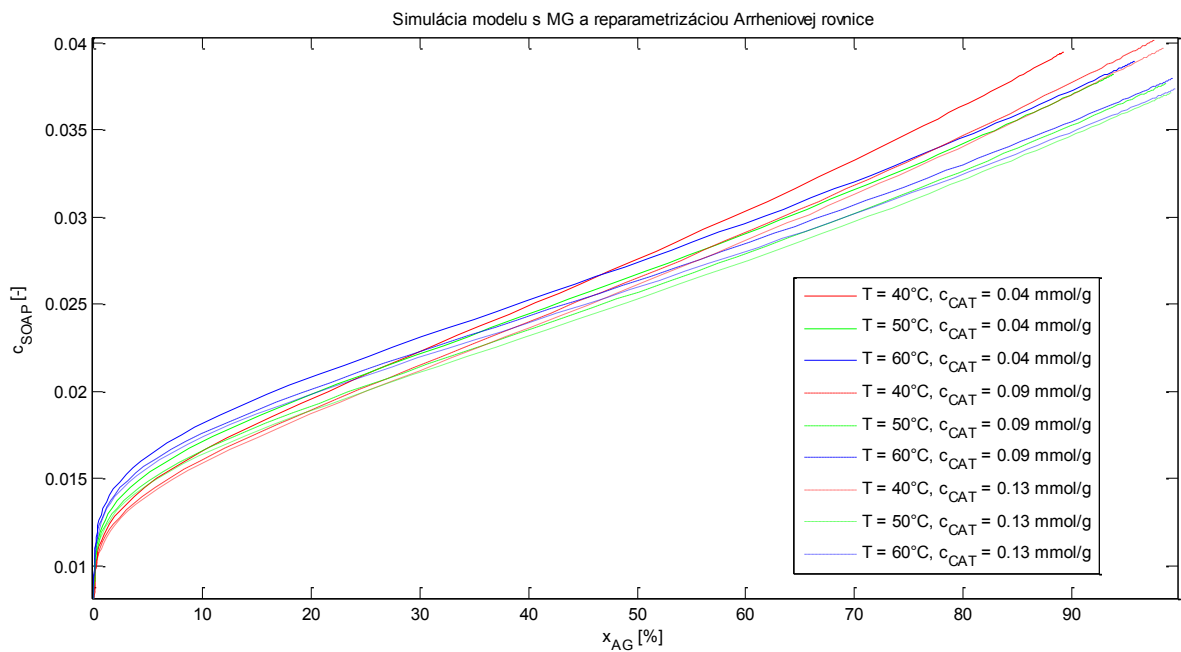
Obrázok 30: Vzorec - konverzia acylglycerolov

Konverzia acylglycerolov vyjadruje mieru spotreby acylglycerolov v reakcii, resp. koľko % acylglycerolov bolo spotrebovaných danom čase reakcie.

Ako ďalší veľmi dôležitý faktor je koncentrácia mydiel, ktoré vznikajú kvôli nežiadúcej bočnej reakcii, hydrolýze. Tie chceme v reakcii čo najviac obmedziť.



Obrázok 31: Simulácia modelu - Závislosť konverzie AG na čase



Obrázok 32: Simulácia modelu - Závislosť koncentrácie mydiel na konverzii AG

Z vyššie uvedených grafov je vidno, že transesterifikácia prebieha rýchlejšie a v sledovanom časovom úseku do vyššej konverzie so zvyšujúcou sa reakčnou teplotou a koncentráciou katalyzátora. Uvedené pozorovanie nie je prekvapivé, zodpovedá teoretickým predstavám a bolo možné ich očakávať. Prekvapivé však je, že pri nižšej teplote (40°C) a najnižšej koncentrácii katalyzátora je koncentrácia mydiel v reakčnej zmesi najvyššia. Namerané experimentálne dáta však tento záver podporujú. Z hľadiska dosiahnutej konverzie v prijateľnom čase (2 hodiny) a koncentrácií mydiel v reakčnej zmesi je porovnateľná koncentrácia katalyzátora KOH 0,09 mmol/g s vyššou koncentráciou 0,13 mmol/g. Použitím nižšej koncentrácie katalyzátora (o viac ako 40%) tak je možné dosiahnuť ekonomickej úspory pri zachovaní potrebnej reakčnej rýchlosti transesterifikácie. Ako optimálne reakčné podmienky zo simulačných výpočtov vychádza reakčná teplota 60°C a koncentrácia katalyzátora KOH 0,09 mmol/g.

ZÁVĚR

Cieľom práce bolo navrhnuť model methanolýzy acylglycerolov s prihliadnutím na nežiadúcu bočnú reakciu, hydrolýzu, pri ktorej vznikajú mydlá. Methanolýza patrí medzi obvyklé spôsoby prípravy methyl esterov mastných kyselín (FAME), tj. bionafty.

V rámci práce boli namerané viaceré experimenty, ktoré boli použité na spresnenie modelu methanolýzy acylglycerolov s použitím KOH ako katalyzátora. Pri vytváraní modelov boli použité poznatky z teórie chemických reakcií, dostupnej literatúry a taktiež tímu regionálneho výskumného centra CebiaTech, ktorý má s methanolýzou skúsenosti.

Časovo náročné bolo najmä testovanie a optimalizácia konštánt modelov, keďže funkcia `fminsearch` v MATLAB-e mala za úlohu vyhľadať minimum v 16 dimenzionálnom priestore, čo je výpočetne veľmi náročné a ani po optimalizácii konštánt nemuselo prísť k zdarnému výsledku, keďže niektoré úpravy modelov boli často len pokusy o implementovanie získaných informácií.

Modely sú popísané zväčša ôsmimi diferenciálnymi rovnicami, na ktorých výpočet bola použitá funkcia `ode15s` pri optimalizácii (kvôli rýchlosti a skutočnosti, že riešený systém obyčajných diferenciálnych rovníc sa radí k tzv. STIFF systému) a pri následnom vykresľovaní do grafov v práci bola použitá funkcia `ode45`.

Problém pri `ode15s` nastával v prípade, že koncentrácia katalyzátora sa dostala na nulu, v tom prípade vychádzalo v riešení komplexné číslo. Tento jav však nastával iba pri práci s dátami kinetiky 76, v ktorej bol zvolený iný postup reakcie a dochádzalo teda k zdanlivému úplne spotrebovaniu katalyzátora.

Najväčší postup pri zlepšení modelov nastal po použití reparametrizácie Arrheniovej rovnice, pri dátach z kinetík 74 75 a 77, ktoré boli postupom zhodné a rozdiel bol len v dávke katalyzátora a teplote, bola dosiahnutá odchýlka 12,89% od experimentálnych dát. Rovnaký model bol však veľmi úspešný pri zložitejších dátach, ktoré obsahovali aj rôzne postupy dávkovania, či katalyzátora alebo oleja, teda rozdielne počiatočné reakčné podmienky. Pri komplexných dátach vyšla odchýlka len 25,18% od experimentálnych dát, čo je veľmi dobrý výsledok, pokiaľ uvážime, že všetky modely predpokladajú homogénny reakčný systém.

Následne bol výsledný model použitý na simuláciu reakcie pri rôznych počiatočných podmienkach. Priebehy reakcií boli vykreslené do grafu, ako porovnávací artikel bola zvolená konverzia acylglycerolov a koncentrácia mydiel.

Ako optimálna podľa grafu vychádza reakčná teplota 60°C a koncentrácia katalyzátora KOH $0,09 \text{ mmol/g}$, keďže pri daných podmienkach je veľmi dobrá a rýchla konverzia acylglycerolov. A aj keď zo začiatku pri daných podmienkach rastie rýchlo koncentrácia mydiel, vo výsledku pri vyššej konverzií koncentrácia mydiel rastie pomalšie ako pri iných podmienkach.

Optimálne riadenie vsádkového transesterifikačného reaktoru by bolo veľmi zložitý [2][18], keďže ide o systém MIMO, teda systém s viacerými vstupmi a viacerými výstupmi, a tým pádom je samotný popis modelu pre návrh regulácie zložitý. Daná problematika riadenia tejto reakcie by bola úlohou na dlhšie skúmanie a presahuje rámec diplomovej práce. Pre presné riadenie reakcie je taktiež nutné podrobne sa zaoberať možnosťou merania zloženia reakčného systému v reálnom čase, čo je tiež veľmi náročná úloha. Avšak adekvátne riešenie tejto úlohy je podmienkou úspešného a zmysluplného riadenia.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Komers, K., Skopal, F., Stloukal, R., Machek, J. *Kinetics and Mechanism of the KOH Catalyzed Methanolysis of Rapeseed Oil for Biodiesel Production. European Journal of Lipid Science and Technology*. 2002, 104 (11), 728737. ISSN 1438-9312.
- [2] Corriou, J. P. *Process control: theory and applications*. London: Springer, c2010. ISBN 978-1-84996-911-6.
- [3] Gerpen, J. *Biodiesel Processing and Production. Fuel Processing Technology*. 2005, 86 (10), 10971107. ISSN 0378-3820.
- [4] Levenspiel, O. *Chemical reaction engineering. 3rd ed.* Hoboken: Wiley, 1999. ISBN 0-471-25424-X.
- [5] Knothe, G., Van Gerpen, J., Krahl, J. *The Biodiesel Handbook. 1. vydanie*. Urbana: AOCS Press, 2005. ISBN 1-893997-79-0.
- [6] Crocker, M. (editor). *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals. 1. vydanie*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. RSC Energy and Environment Series No. 1. ISBN 978-1-84973-035-8.
- [7] Canakci, M. *The Potential of Restaurant Waste Lipids as Biodiesel Feedstocks. Bioresource Technology*. 2007, 98 (1), 183–190. ISSN 0960-8524.
- [8] Supple, B., Howard-Hildige, R., Gonzales-Gomez, E., Leahy, J. J. *The Effect of Steam Treating Waste Cooking Oil on the Yield of Methyl Ester. Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2002, 79 (2), 175–178. ISSN 1558-9331.
- [9] Canakci, M., Van Gerpen, J. *A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High Free Fatty Acid Feedstocks*. In ASAE Annual Meeting Papers, 2001 Sacramento, CA, July 29-August 1, 2001. St. Joseph: ASAE, 2001. ASAE Paper No. 01–6049, 29 s.
- [10] Shahidi, F. (editor). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Volumes 1-6 (6th Edition)*. 6th ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. ISBN 0-471-38460-7
- [11] Ma, F., Hanna, M. A. *Biodiesel Production: A Review. Bioresource Technology*. 1999, 70 (1), 1–15. ISSN 0960-8524.

- [12] Steinigeweg, S., Gmehling, J. *Esterification of a Fatty Acid by Reactive Distillation*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2003, 42 (15), 3612–3619. ISSN 1520-5045
- [13] Borges, M. E., Díaz, L. *Recent Developments on Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production by Oil Esterification and Transesterification Reactions: A Review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012, 16 (5), 2839–2849. ISSN 1364-0321.
- [14] Freedman, B., Butterfield, R. O., Pryde, E. H. *Transesterification Kinetics of Soybean Oil*. Journal of the American Oil Chemists' Society. 1986, 63 (10), 1375–1380. ISSN 1558-9331
- [15] Pecha, J., Šánek, L., Fürst, T., Kolomazník, K. *A kinetics study of the simultaneous methanolysis and hydrolysis of triglycerides*. Chemical Engineering Journal. 2016, 288, 680-688. ISSN 1385-8947.
- [16] Novák, J. a kol.. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.
- [17] Schwaab, M., Pinto, J.C. *Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant*. Chemical Engineering Science. 2007, 62, 2750-2764. ISSN 0009-2509
- [18] (ústne oznámenie) Bobál, V., Fakulta aplikovanej informatiky, Univerzita Tomáša Baťu v Zlíne, 20.4.2017

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

FAME	„Fatty acid methyl esters“ – methyl estery mastných kyselín
VMK	Volné mastné kyseliny
TG	Triacylglycerol
DG	Diacylglycerol
MG	Monoacylglycerol
AG	Acylglyceroly
G	Glycerol
KAT	Katalyzátor
MeOH	Mehtanol (methyl alcohol)
TMAH	Tetramethylamonium hydroxid
KOH	Potassium hydroxide (Hydroxid draselný)
MIMO	Multiple-input and multiple-output – viac vstupov a viac výstupov
w_i	Váha danej látky pri optimalizácii
f_U	Účelová funkcia
$c_{i,CAL}$	Vypočítaná koncentrácia danej látky
$c_{i,EXP}$	Experimentálne zmeraná koncentrácia danej látky

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázok 1: Popis transesterifikácie [3].....	13
Obrázok 2: Postupný popis transesterifikácie [15].....	13
Obrázok 3: Neutralizácia mastných kyselín [3].....	14
Obrázok 4: Príklad jednoduchej reakcie [16]	15
Obrázok 5: Vyjadrenie závislosti rýchlosti reakcie [16]	15
Obrázok 6: Arrheniova rovnica [16].....	16
Obrázok 7: Priebeh experimentu (kinetika 74) - TG, MeOH, G, FAME (60 °C, 0,09 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1).....	22
Obrázok 8: Priebeh experimentu (kinetika 74) - DG, MG, Mydlá, CAT (60 °C, 0,09 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1).....	22
Obrázok 9: Priebeh experimentu (kinetika 75) - TG, MeOH, G, FAME (60 °C, 0,04 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1).....	25
Obrázok 10: Priebeh experimentu (kinetika 75) - DG, MG, Mydlá, CAT (60 °C, 0,04 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1).....	25
Obrázok 11: Priebeh experimentu (kinetika 76) - TG, MeOH, G, FAME (60 °C, 0,04 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1) v čase 22 min. prídavok KOH.....	28
Obrázok 12: Priebeh experimentu (kinetika 76) - DG, MG, Mydlá, CAT (60 °C, 0,04 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1) v čase 22 min. prídavok KOH.....	28
Obrázok 13: Priebeh experimentu (kinetika 77) - TG, MeOH, G, FAME (40 °C, 0,09 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1).....	31
Obrázok 14: Priebeh experimentu (kinetika 77) - DG, MG, Mydlá, CAT (40 °C, 0,09 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1).....	31
Obrázok 15: Priebeh experimentu (kinetika 78) - TG, MeOH, G, FAME (60 °C, 0,13 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1).....	34
Obrázok 16: Priebeh experimentu (kinetika 78) - DG, MG, Mydlá, CAT (60 °C, 0,13 mmol KOH/g, MeOH: TG 6:1).....	34
Obrázok 17: Graf zobrazujúci vývoj koncentrácie mydiel ku konverzii AG.....	35
Obrázok 19: Priebeh reakcie - model + dáta (kin74 - body) - TG, MeOG, G, FAME.....	49
Obrázok 20: Priebeh reakcie - model + dáta (kin74 - body) - DG, MG, SOAP, CAT.....	49

Obrázok 21: Priebeh reakcie - model + dáta (kin75 - body) - TG, MeOG, G, FAME.....	50
Obrázok 22: Priebeh reakcie - model + dáta (kin75 – body) – DG, MG, SOAP, CAT.....	50
Obrázok 23: Priebeh reakcie - model + dáta (kin76 ½ - body) - TG, MeOG, G, FAME.....	51
Obrázok 24: Priebeh reakcie - model + dáta (kin76 ½ – body) – DG, MG, SOAP, CAT.....	51
Obrázok 25: Priebeh reakcie - model + dáta (kin76 2/2 - body) - TG, MeOG, G, FAME.....	52
Obrázok 26: Priebeh reakcie - model + dáta (kin76 2/2 – body) – DG, MG, SOAP, CAT.....	52
Obrázok 27: Priebeh reakcie - model + dáta (kin77 - body) - TG, MeOG, G, FAME.....	53
Obrázok 28: Priebeh reakcie - model + dáta (kin77 – body) – DG, MG, SOAP, CAT.....	53
Obrázok 29: Priebeh reakcie - model + dáta (kin78 2/2 - body) - TG, MeOG, G, FAME.....	54
Obrázok 30: Priebeh reakcie - model + dáta (kin78 2/2 – body) – DG, MG, SOAP, CAT.....	54
Obrázok 31: Vzorec - konverzia acylglycerolov.....	55
Obrázok 32: Simulácia modelu - Závislosť konverzie AG na čase.....	56
Obrázok 33: Simulácia modelu - Závislosť koncentrácie mydiel na konverzii AG...56	
Obr. 34. Chromatogram vzorku Kinetika75- 2 min. pík A náleží glycerinu, píky označené B náleží methylesterům mastných kyselin FAME, píky C náleží monoglyceridům, D diglyceridům a E náleží triglyceridům.....	72
Obr. 35. Chromatogram vzorku Kinetika 75- 5 min. pík A náleží glycerinu, píky označené B náleží methylesterům mastných kyselin FAME, píky C náleží monoglyceridům, D diglyceridům a E náleží triglyceridům.....	73
Obr. 36. Chromatogram vzorku Kinetika 75-10 min. , pík A náleží glycerinu, píky označené B náleží methylesterům mastných kyselin FAME, píky C náleží monoglyceridům, D diglyceridům a E náleží triglyceridům.....	74

- Obr. 37. Chromatogram vzorku **Kinetika 75-15 min.**, pík **A** náleží glycerinu, píky označené **B** náleží methylesterům mastných kyselin FAME, píky **C** náleží monoglyceridům, **D** diglyceridům a **E** náleží triglyceridům.....75
- Obr. 38. Chromatogram vzorku **Kinetika 75-30 min.**, pík **A** náleží glycerinu, píky označené **B** náleží methylesterům mastných kyselin FAME, píky **C** náleží monoglyceridům, **D** diglyceridům a **E** náleží triglyceridům.....76
- Obr. 39. Chromatogram vzorku **Kinetika 75-60 min.**, pík **A** náleží glycerinu, píky označené **B** náleží methylesterům mastných kyselin FAME, píky **C** náleží monoglyceridům, **D** diglyceridům a **E** náleží triglyceridům.....77
- Obr. 40. Chromatogram vzorku **Kinetika 75-120 min.**, pík **A** náleží glycerinu, píky označené **B** náleží methylesterům mastných kyselin FAME, píky **C** náleží monoglyceridům, **D** diglyceridům a **E** náleží triglyceridům.....78

SEZNAM TABULEK

Tabuľka 1: Zloženie odpadných tukov a olejov [7].....	11
Tabuľka 2: Výsledky analýzy titrácie – kinetika 74	21
Tabuľka 3: Výsledky analýzy plynovej chromatografie - kinetika 74	21
Tabuľka 4: Výsledky analýzy titrácie – kinetika 75	24
Tabuľka 5: Výsledky analýzy plynovej chromatografie - kinetika 75	24
Tabuľka 6: Výsledky analýzy titrácie – kinetika 76	27
Tabuľka 7: Výsledky analýzy plynovej chromatografie - kinetika 76	27
Tabuľka 8: Výsledky analýzy titrácie – kinetika 77	30
Tabuľka 9: Výsledky analýzy plynovej chromatografie - kinetika 77	30
Tabuľka 10: Výsledky analýzy titrácie – kinetika 78	33
Tabuľka 11: Výsledky analýzy plynovej chromatografie - kinetika 78	33

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Správa o stanovení čísla kyselosti

Příloha P II: Protokol o vykonání experimentu + výsledky chromatografie - ukážka

Příloha P III: Výsledky titrácie - ukážka

PŘÍLOHA P I: SPRÁVA O STANOVENÍ ČÍSLA KYSELOSTI

Stanovení čísla kyselosti

Název vzorku: řepkový olej „Dr. Oils“

Postup:

Měřeno na automatickém titrátoru Mettler toledo G20. Doba míchání 2 min.

Použita měřící elektroda: Dgi-113SC

Titrant: 0,1N TMAH, $f=1,019$

Rozpouštědlo: 50 ml roztoku diethylether+etanol 3:2

Naměřené průměrné číslo kyselosti, navážky vzorků a spotřeby při titraci jsou uvedeny v tabulce:

Vz. č.	Navážka vz.[g]	Spotřeba[ml]	CK[mg TMAH/g]	Ø CK
1	15,4088	0,770	0,46	0,45
2	20,2660	0,966	0,44	

PŘÍLOHA P II: PROTOKOL O VYKONANÍ EXPERIMENTU + VÝSLEDKY CHROMATOGRAFIE

Kinetika 75.

Testované vzorky: řepkový olej Dr. Oil (10 l kanystr)

Řepkový olej: 251,06 g

Methanol: čistý methanol 53,20 g + methanol z KOH 2,89 = 56,09 g

KOH 0,5 % (w/w), 20,5% roztok v MetOH: 3,6317 g

Celková hmotnost (olej, čistý MetOH, KOH) = 307,89 g

Odběr pro GC: 9,2482 g

Odběr mýdla: 41,3766 g

Ztráta: **7,55 g**

časy odběru pro GC (teplota v reaktoru): 2 (62°C), 5 (61°C), 10 (60°C), 15 (60°C), 30 (60°C), 60 (60°C) a 120 min (60°C)

časy odběru pro stanovení obsahu mýdel: 3.5, 8, 12, 21, 35, 50, 80 a 110 min

1.1 Pracovní postup:

1. v sulfonizační baňce se čtyřmi tubusy se smíchal rostlinný olej s methanolem a pozvolna se směs pod zpětným chladičem zahřívala ve vodní lázni (Thermo HAAKE P5) na 60°C za stálého míchání (míchadlo Heidolph RZR 2020 s kovovým míchadlem) (300 ot./min)
2. po dosažení 60 °C přidán katalyzátor KOH, zvýšeny otáčky (2000 ot./min)
3. postupné odebrání vzorku (cca 1,5g) v daných časových intervalech pro GC analýzu (viz. výše)
4. vzorky ihned po odebrání neutralizovány 3 ml kyseliny adipové (c=0,1116 mol/l (ze dne 23.1.2015))

5. v průběhu transesterifikace odebrání vzorků (cca 5 g) pro stanovení obsahu mýdel

1.2 Příprava vzorku k chromatografické analýze:

- odebráno cca 340 mg vzorku a zředěn 4 ml pyridinu (Sigma-Aldrich)
- poté odebráno 200 μ l (cca 200 mg) vzorku do vialky a přidány vnitřní standardy (ze dne 8.7.2016) o objemu 0,5 ml [pro kvantifikaci Glycerinu, byl jako vnitřní standard použit **IS0:1,4-butanediol**; pro FAME **IS1: C17:0** a pro mono-, di- a triglyceridy **IS2: Tricaprin**, koncentrace IS jsou vždy uvedeny u daného vzorku]. Poté derivatizováno pomocí 100 μ l BSTFA [bis(trimethylsilyl)tri – fluoracetamid] 15 min. Vzorky byly zředěny heptanem (do výsledného objemu 5,5 ml) a ručně nastříknuty (0,5 μ l) do plynového chromatografu.

1.3 Chromatografické podmínky:

Kolona: Restek MXT Biodiesel TG (10 m x 0,32 mm x 0,1 μ m) s 2 m x 0,53 mm retention gap

Teplotní program pece: 50 °C (udržována 1 min), dále ohřev na 155 °C @ 45 °C/min, pak zvýšení teploty na 180 °C @ 5 °C/min, ohřívání pokračuje do 230 °C @ 7 °C/min, následně je pec zahřáta na 380 °C @ 30 °C/min a teplota je udržována po dobu 2,5 minuty

Injektor: PTV, AS nástřik 0,6 μ l ve splitless módu, split otevřen v čase 1 minuta (splitovací poměr 15:1); teplota injektoru je nastavena na 60 °C po dobu 0,05 min., následuje ohřev na 200 °C @ 870 °C/min, teplota udržována po dobu 1 minuty, pak zvýšena na 380 °C @ 10 °C/min držena 25 min

Detektor: FID, teplota 400°C

Nosný plyn: Vodík, konstantní průtok 4 ml/min

Délka analýzy: 23 min

1.4 VÝSLEDKY ANALÝZ:

Vzorek pro analýzu byl upraven výše popsaným postupem a poté dvakrát nastříknut do plynového chromatografu. Vyhodnocen dle kalibrace: Glycerol-červenec 2016, FAME-červenec 2016, MG-DG-červenec 2016, TG-do10%-duben 2016, TG-červenec 2016

Cas [min]	TG [%]	DG [%]	MG [%]	FAME [%]	Glycerin [%]	Celkem [%]
2.000	14.993	9.070	5.798	48.950	4.003	82.813
5.000	11.196	7.440	4.689	55.699	5.071	84.095
10.000	9.764	6.407	3.396	59.315	5.766	84.647
15.000	9.218	5.934	2.687	61.599	6.202	85.640
30.000	7.527	5.045	1.756	64.671	6.771	85.770
60.000	7.136	4.234	1.149	66.232	7.171	85.922
120.000	5.865	3.384	0.936	68.020	7.418	85.622

1.4.1 Kinetika75-2min

hmotnost odebraného vzorku: $m=1,2770$ g

hmotnost kyseliny adipové: $m_1= 2,4322$ g

hmotnost odebraného vzorku pro ředění pyridinem: $m_2= 341,6$ mg

hmotnost vzorku se 4 ml pyridinu: $m_3= 4,2586$ g

hmotnost vzorku pro konečnou úpravu k analýze: $m_4= 192,4$ mg

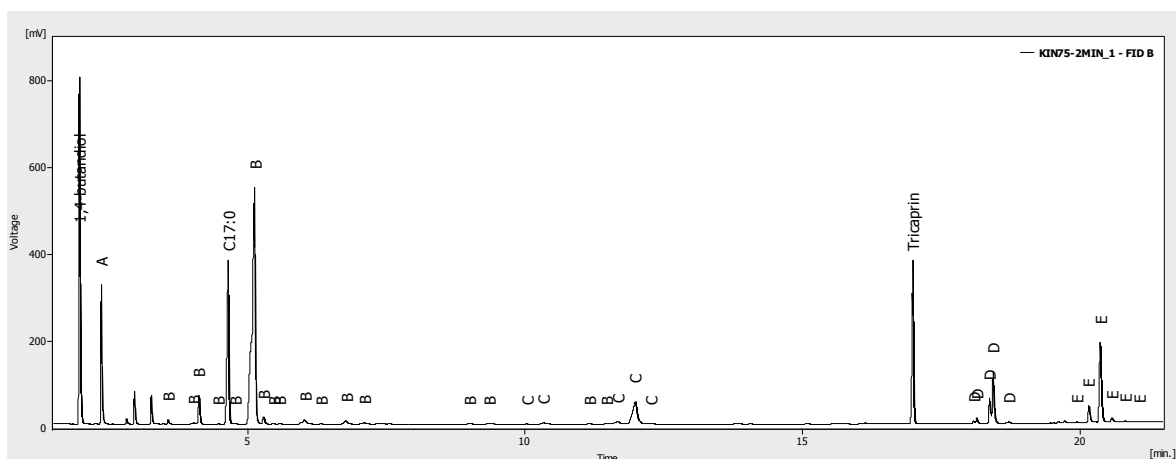
Koncentrace vzorku: 966.06 [ug/ml]

Koncentrace IS0: 114.5455 [ug/ml] Koncentrace IS1: 150 [ug/ml]

Koncentrace IS2: 152.7273 [ug/ml]

Složka	Mereni c.1	Mereni c.2	Prumer	SD	RSD
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Glycerin	4.011	3.995	4.003	0.012	0.293
FAME	48.892	49.008	48.950	0.082	0.167
MG	5.734	5.861	5.798	0.090	1.555
DG	9.097	9.042	9.070	0.038	0.423
TG	15.477	14.509	14.993	0.684	4.566
Celkem	83.211	82.415	82.813	0.563	0.680

Vybraný chromatogram:



Obr. 33. Chromatogram vzorku *Kinetika75- 2 min*, pik *A* náleží glycerinu, piky označené *B* náleží methylesterům mastných kyselin FAME, piky *C* náleží monoglyceridům, *D* diglyceridům a *E* náleží triglyceridům

1.4.2 Kinetika 75-5 min

hmotnost odebraného vzorku: $m=1,2970$ g

hmotnost kyseliny adipové: $m_1= 2,4560$ g

hmotnost odebraného vzorku pro ředění pyridinem: $m_2= 350,2$ mg

hmotnost vzorku se 4 ml pyridinu: $m_3= 4,2886$ g

hmotnost vzorku pro konečnou úpravu k analýze: $m_4= 194,5$ mg

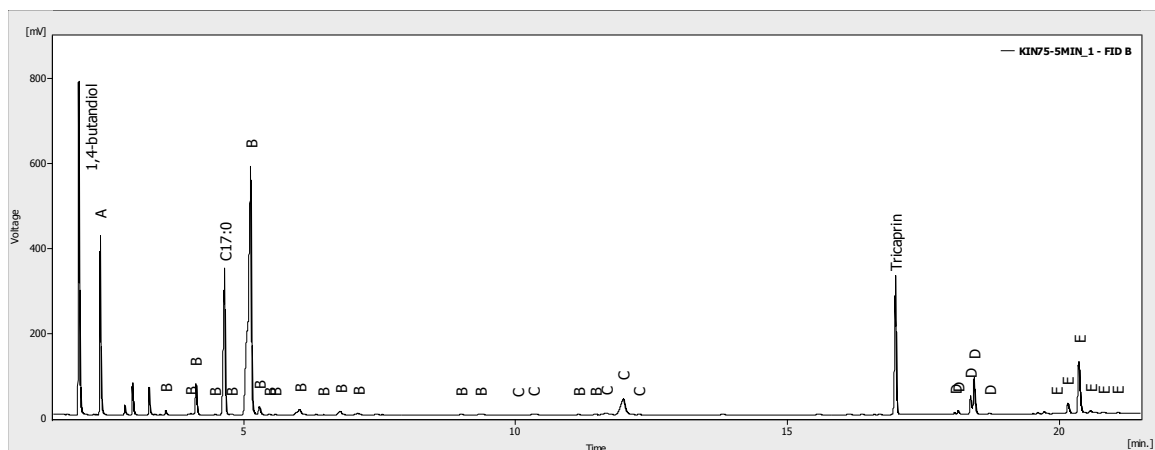
Koncentrace vzorku: 997.973 [ug/ml]

Koncentrace IS0: 114.5455 [ug/ml] Koncentrace IS1: 150 [ug/ml]

Koncentrace IS2: 152.7273 [ug/ml]

Složka	Merení c.1	Merení c.2	Prumer	SD	RSD
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Glycerin	5.070	5.072	5.071	0.001	0.018
FAME	55.673	55.724	55.699	0.036	0.065
MG	4.691	4.688	4.689	0.002	0.049
DG	7.439	7.441	7.440	0.001	0.015
TG	11.232	11.159	11.196	0.052	0.460
Celkem	84.106	84.084	84.095	0.016	0.018

Vybraný chromatogram:



Obr. 34. Chromatogram vzorku **Kinetika 75- 5 min**, pík **A** náleží glycerinu, píky označené **B** náleží methylesterům mastných kyselin FAME, píky **C** náleží monoglyceridům, **D** diglyceridům a **E** náleží triglyceridům

1.4.3 Kinetika 75-10 min

hmotnost odebraného vzorku: $m=1,3585$ g

hmotnost kyseliny adipové: $m_1=2,4390$ g

hmotnost odebraného vzorku pro ředění pyridinem: $m_2=341,4$ mg

hmotnost vzorku se 4 ml pyridinu: $m_3=4,2701$ g

hmotnost vzorku pro konečnou úpravu k analýze: $m_4=195,2$ mg

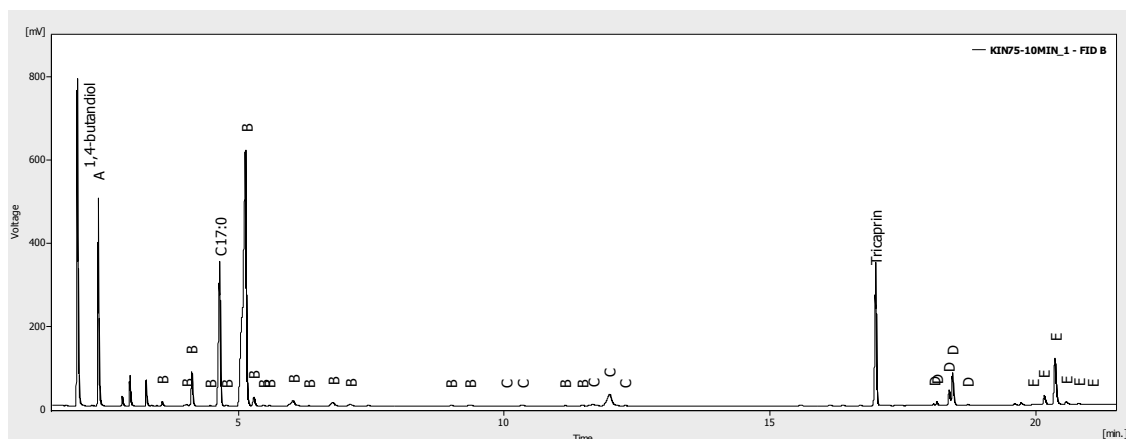
Koncentrace vzorku: 1015.09 [ug/ml]

Koncentrace IS0: 114.5455 [ug/ml] Koncentrace IS1: 150 [ug/ml]

Koncentrace IS2: 152.7273 [ug/ml]

Složka	Merení c.1	Merení c.2	Prumer	SD	RSD
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Glycerin	5.761	5.771	5.766	0.007	0.125
FAME	59.412	59.217	59.315	0.138	0.233
MG	3.463	3.328	3.396	0.096	2.820
DG	6.390	6.423	6.407	0.023	0.361
TG	9.585	9.943	9.764	0.253	2.590
Celkem	84.612	84.681	84.647	0.049	0.058

Vybraný chromatogram:



Obr. 35. Chromatogram vzorku *Kinetika 75-10 min.*, pík *A* náleží glycerinu, píky označené *B* náleží methylesterům mastných kyselin FAME, píky *C* náleží monoglyceridům, *D* diglyceridům a *E* náleží triglyceridům

1.4.4 Kinetika 75-15 min

hmotnost odebraného vzorku: $m=1,3741$ g

hmotnost kyseliny adipové: $m_1= 2,4356$ g

hmotnost odebraného vzorku pro ředění pyridinem: $m_2= 336,7$ mg

hmotnost vzorku se 4 ml pyridinu: $m_3= 4,2610$ g

hmotnost vzorku pro konečnou úpravu k analýze: $m_4= 194,3$ mg

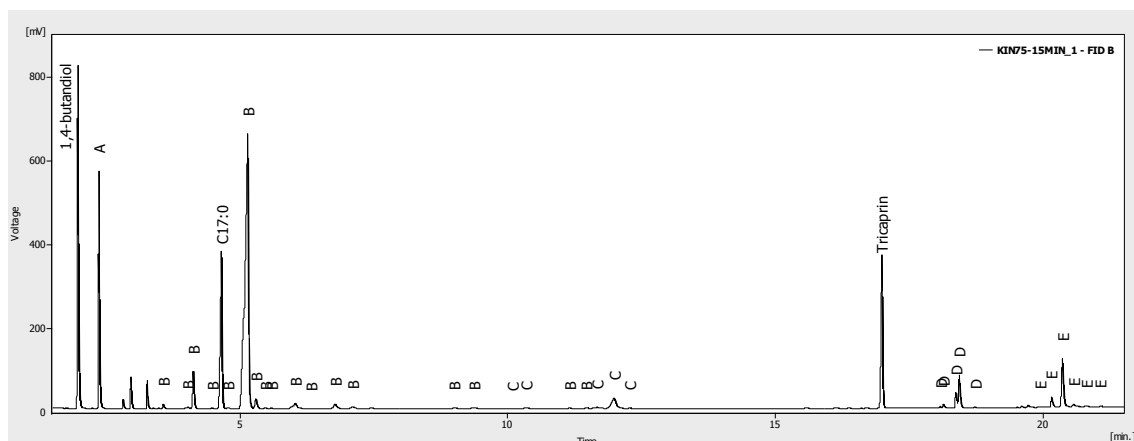
Koncentrace vzorku: 1006.86 [ug/ml]

Koncentrace IS0: 114.5455 [ug/ml] Koncentrace IS1: 150 [ug/ml]

Koncentrace IS2: 152.7273 [ug/ml]

Složka	Merení c.1	Merení c.2	Prumer	SD	RSD
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Glycerin	6.197	6.206	6.202	0.007	0.110
FAME	61.716	61.482	61.599	0.166	0.269
MG	2.637	2.736	2.687	0.070	2.620
DG	5.933	5.935	5.934	0.001	0.024
TG	9.135	9.301	9.218	0.118	1.276
Celkem	85.618	85.661	85.640	0.030	0.035

Vybraný chromatogram:



Obr. 36. Chromatogram vzorku **Kinetika 75-15 min.**, pík **A** náleží glycerinu, píky označené **B** náleží methylesterům mastných kyselin FAME, píky **C** náleží monoglyceridům, **D** diglyceridům a **E** náleží triglyceridům

1.4.5 Kinetika 75-30 min

hmotnost odebraného vzorku: $m=1,2881$ g

hmotnost kyseliny adipové: $m_1= 2,4413$ g

hmotnost odebraného vzorku pro ředění pyridinem: $m_2= 337,9$ mg

hmotnost vzorku se 4 ml pyridinu: $m_3= 4,2773$ g

hmotnost vzorku pro konečnou úpravu k analýze: $m_4= 193,3$ mg

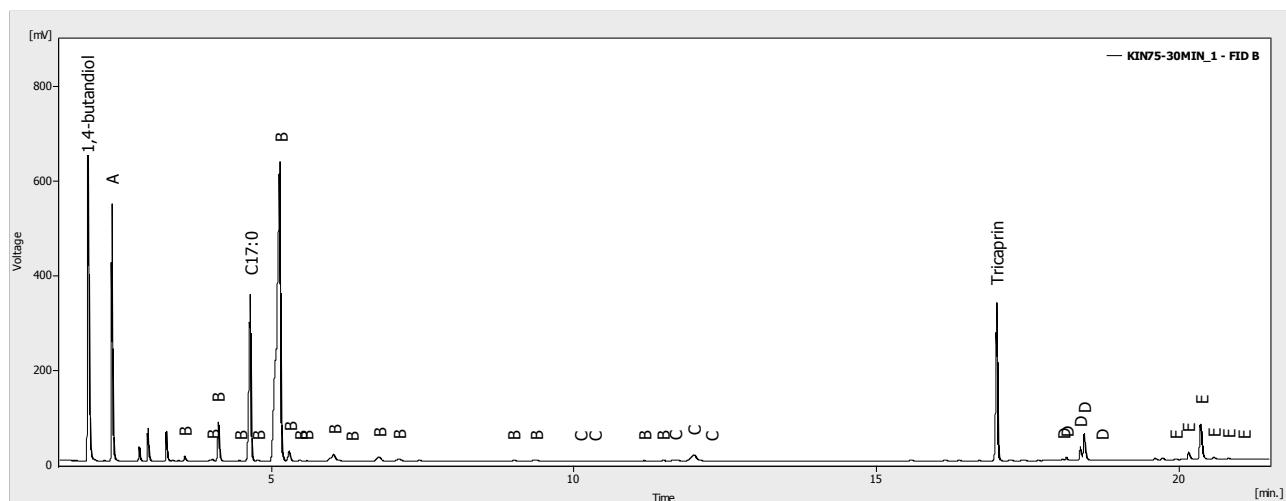
Koncentrace vzorku: 958.955 [ug/ml]

Koncentrace IS0: 114.5455 [ug/ml] Koncentrace IS1: 150 [ug/ml]

Koncentrace IS2: 152.7273 [ug/ml]

Složka	Mereni c.1	Mereni c.2	Prumer	SD	RSD
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Glycerin	6.778	6.764	6.771	0.009	0.137
FAME	64.794	64.547	64.671	0.174	0.270
MG	1.790	1.722	1.756	0.048	2.711
DG	5.027	5.064	5.045	0.026	0.523
TG	6.987	8.067	7.527	0.764	10.147
Celkem	85.374	86.165	85.770	0.559	0.652

Vybraný chromatogram:



Obr. 37. Chromatogram vzorku *Kinetika 75-30 min.*, píka *A* náleží glycerinu, píky označené *B* náleží methylesterům mastných kyselin FAME, píky *C* náleží monoglyceridům, *D* diglyceridům a *E* náleží triglyceridům

1.4.6 Kinetika 75-60 min

hmotnost odebraného vzorku: $m=1,3141$ g

hmotnost kyseliny adipové: $m_1= 2,4334$ g

hmotnost odebraného vzorku pro ředění pyridinem: $m_2= 338,7$ mg

hmotnost vzorku se 4 ml pyridinu: $m_3= 4,2184$ g

hmotnost vzorku pro konečnou úpravu k analýze: $m_4= 193,7$ mg

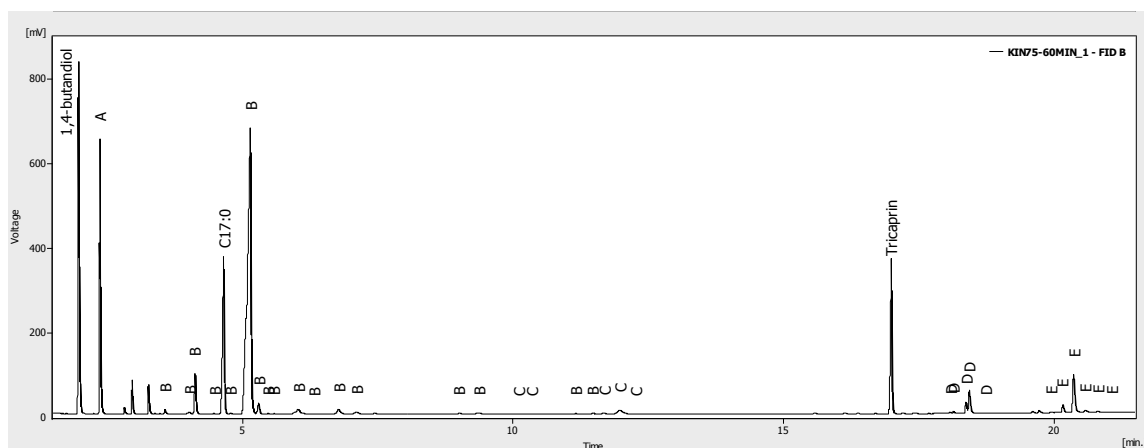
Koncentrace vzorku: 991.565 [ug/ml]

Koncentrace IS0: 114.5455 [ug/ml] Koncentrace IS1: 150 [ug/ml]

Koncentrace IS2: 152.7273 [ug/ml]

Složka	Mereni c.1	Mereni c.2	Prumer	SD	RSD
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Glycerin	7.181	7.162	7.171	0.014	0.189
FAME	66.302	66.162	66.232	0.099	0.150
MG	1.147	1.150	1.149	0.002	0.175
DG	4.239	4.229	4.234	0.007	0.160
TG	7.264	7.008	7.136	0.181	2.538
Celkem	86.133	85.711	85.922	0.299	0.347

Vybraný chromatogram:



Obr. 38. Chromatogram vzorku **Kinetika 75-60 min.**, pík **A** náleží glycerinu, píky označené **B** náleží methylesterům mastných kyselin FAME, píky **C** náleží monoglyceridům, **D** diglyceridům a **E** náleží triglyceridům

1.4.7 Kinetika 75-120 min

hmotnost odebraného vzorku: $m=1,3394$ g

hmotnost kyseliny adipové: $m_1= 2,4419$ g

hmotnost odebraného vzorku pro ředění pyridinem: $m_2= 334,4$ mg

hmotnost vzorku se 4 ml pyridinu: $m_3= 4,2515$ g

hmotnost vzorku pro konečnou úpravu k analýze: $m_4= 193,3$ mg

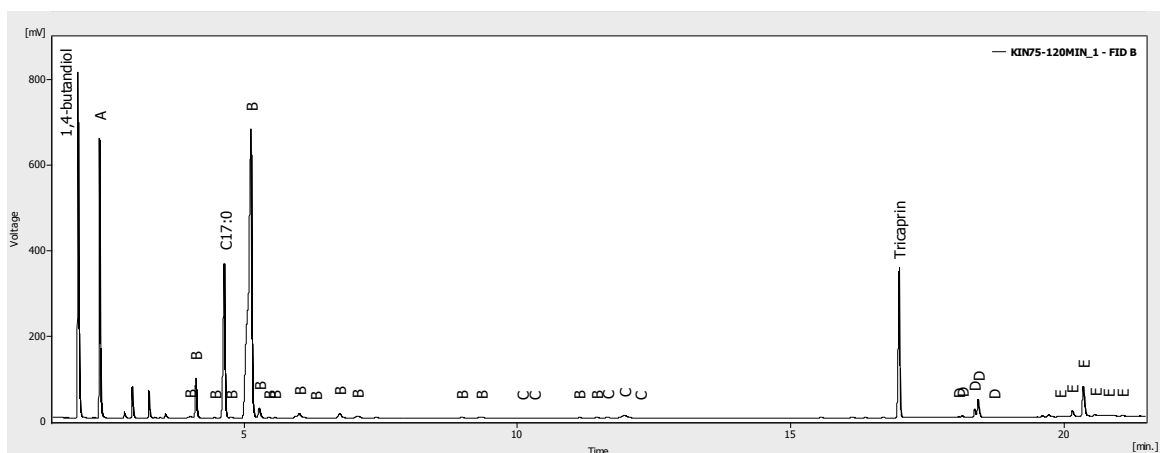
Koncentrace vzorku: 979.18 [ug/ml]

Koncentrace IS0: 114.5455 [ug/ml] Koncentrace IS1: 150 [ug/ml]

Koncentrace IS2: 152.7273 [ug/ml]

Složka	Mereni c.1	Mereni c.2	Prumer	SD	RSD
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Glycerin	7.408	7.428	7.418	0.014	0.193
FAME	68.023	68.018	68.020	0.004	0.005
MG	0.919	0.952	0.936	0.023	2.494
DG	3.393	3.374	3.384	0.014	0.410
TG	6.124	5.606	5.865	0.366	6.243
Celkem	85.867	85.378	85.622	0.346	0.404

Vybraný chromatogram:



Obr. 39. Chromatogram vzorku *Kinetika 75-120 min.*, pík *A* náleží glycerinu, píky označené *B* náleží methylesterům mastných kyselin FAME, píky *C* náleží monoglyceridům, *D* diglyceridům a *E* náleží triglyceridům

PŘÍLOHA P III: VÝSLEDKY TITRÁCIE - UKÁŽKA

